PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-166115

(43)Date of publication of application: 13.06.2003

(51)Int.Cl.

D01D 10/00

D01F 6/06

D01F 6/60

D01F 6/62

(21)Application number: 2001-353781 (71)Applicant: SUZUKI AKIYASU

(22) Date of filing:

19.11.2001

(72)Inventor: SUZUKI AKIYASU

MOCHIZUKI NORIAKI

(30)Priority

Priority number: 2001256446

Priority date: 27.08.2001

Priority country: **JP**

2001276712

12.09.2001

JP

(54) EXTREMELY FINE FIBER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND DEVICE FOR THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for extremely simple producing an extremely fine fiber excellent in crystallinity and orientation.

SOLUTION: This method for producing the extremely fine fiber is to irradiate a laser beam on a prescribed zone of the fiber while giving ≤ 1 MPa tension to the fiber which is an almost tensionless state. Thereby, the laser-irradiated part of the fiber is stretched and becomes extremely fine having ≤5 µm diameter. Also, a birefringence of the obtained extremely fine fiber is high, and the fiber is excellent in crystallinity and orientation. Since the extremely fine fiber is obtained by only irradiating the laser beam on the fiber while giving a minute tension on it, the extremely fine fiber can be provided at a low cost. Further, by irradiating the laser beam on the fiber obtained by performing the zone stretching, while giving ≤1 MPa tension, it is possible to obtain a super extremely fine fiber having $\leq 2 \mu m$ diameter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] How to extend fiber by irradiating a laser beam, giving the tension of 1 or less MPa to fiber.

[Claim 2] The approach according to claim 1 the power density of the laser beam currently irradiated by the above-mentioned fiber is two or more 15 W/cm.

[Claim 3] The method according to claim 1 or 2 of making the above-mentioned laser beam displaced relatively to the above-mentioned fiber.

[Claim 4] An approach given in any 1 term of claims 1-3 which support the abovementioned fiber in the direction of a vertical.

[Claim 5] An approach given in any 1 term of claims 1-4 which carry out the multipletimes exposure of the above-mentioned laser beam at the above-mentioned fiber.

[Claim 6] The approach according to claim 1 of irradiating the above-mentioned laser beam, after carrying out zone extension of the above-mentioned fiber.

[Claim 7] An approach given in any 1 term of claims 1-6 which are kinds chosen from the group which the above-mentioned fiber becomes from polyethylene terephthalate, nylon 6, and polypropylene.

[Claim 8] Extension fiber obtained by the approach according to claim 1.

[Claim 9] Extension fiber according to claim 8 by which the above-mentioned fiber is constituted from a thermoplastic polymer.

[Claim 10] The above-mentioned extension fiber is extension fiber according to claim 9 which has the diameter of 5 micrometers or less, and has a birefringence within the limits of 25x10-3 to 120x10-3.

[Claim 11] The above-mentioned thermoplastic polymer is extension fiber according to claim 10 which is a kind chosen from the group which consists of nylon 6, polypropylene, and polyethylene terephthalate.

[Claim 12] Nylon 6 fiber characterized by having the diameter of 2 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 40x10-3 to 50x10-3 in nylon 6 fiber. [Claim 13] The polypropylene fiber characterized by having the diameter of 2 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 25x10-3 to 35x10-3 in a polypropylene fiber.

[Claim 14] The polypropylene fiber according to claim 13 whose crystal orientation multiplier is 0.9 or more.

[Claim 15] The polyethylene terephthalate fiber characterized by having the diameter of 5 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 70x10-3 to 120x10-3 in a polyethylene terephthalate fiber.

[Claim 16] The manufacturing installation which is a manufacturing installation for manufacturing super-thin fiber, and equips the above-mentioned fiber with the laser light source for irradiating a laser beam, and the fiber migration equipment for making the above-mentioned fiber displaced relatively to the above-mentioned laser beam.

[Claim 17] A manufacturing installation [equipped with the attaching part for giving the tension of 1 or less MPa to fiber, while holding a part of above-mentioned fiber] according to claim 16.

[Claim 18] The above-mentioned fiber migration equipment is a manufacturing installation according to claim 16 which it has [manufacturing installation] the supporter which supports the end of the above-mentioned fiber, and makes this supporter displaced relatively to the above-mentioned laser beam.

[Claim 19] It is the manufacturing installation according to claim 18 which the above-mentioned supporter supports the above-mentioned fiber in the direction of a vertical, and the above-mentioned fiber migration equipment makes move the above-mentioned fiber in the direction of a vertical.

[Claim 20] The manufacturing installation according to claim 18 or 19 which is slider equipment with which the above-mentioned fiber migration equipment is equipped with the movable slider connected with the above-mentioned supporter, and the guide section which guides the moving part concerned movable.

[Claim 21] The above-mentioned supporter is a manufacturing installation given in any 1 term of claims 18-20 equipped with the cylindrical lens or polygon mirror for being a supporter for supporting two or more fiber to coincidence, and making the laser beam from the above-mentioned laser light source irradiate two or more fiber further supported by the supporter concerned, respectively.

[Claim 22] The above-mentioned fiber migration equipment is a manufacturing installation according to claim 16 or 17 which controls the rate which sends out fiber from the above-mentioned fiber sending-out equipment, and the rate which rolls round fiber with fiber take-up motion, respectively, and controls the relative velocity of the fiber to a laser beam including the fiber sending-out equipment for sending out the above-mentioned fiber, and the fiber take-up motion for rolling round the sent-out fiber.

[Claim 23] The manufacturing installation according to claim 22 by which the above-mentioned attaching part is a fall block, and the fiber sent out by fiber sending-out equipment is rolled round with fiber take-up motion through this fall block.

[Claim 24] The manufacturing installation according to claim 23 which controls the rolling-up rate of fiber by the above-mentioned fiber take-up motion so that it has a sensor for measuring the height location of the above-mentioned fall block and the height location of a fall block becomes fixed based on the height location of the fall block measured by this sensor.

[Claim 25] The location [it has a guide rail for guiding the above-mentioned fall block, and / take-up motion / above-mentioned / fiber] on the guide rail of the above-mentioned fall block is a manufacturing installation according to claim 23 which controls the

rolling-up rate of fiber to become fixed.

[Claim 26] The above-mentioned fiber sending-out equipment is a manufacturing installation given in any 1 term of claims 22-25 which two or more fiber is sent out according to an individual, and the above-mentioned fiber take-up motion rolls round two or more fiber, and are equipped with the cylindrical lens or polygon mirror for making the laser beam from the above-mentioned laser light source irradiate two or more fiber further sent out from the above-mentioned fiber sending-out equipment, respectively.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing installation for realizing it in the approach list which produces very simply the super-thin fiber of high intensity, and its super-thin fiber in a detail further about the manufacturing installation for manufacturing super-thin fiber in the extension approach list of super-thin fiber and fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] The researches and developments for manufacturing the super-thin fiber below 1D (denier) (diameter of about 10 micrometers - 12 micrometers) are briskly done by development of the spinning technique of a synthetic fiber. Super-thin fiber is used for artificial suede, a wiping cross, etc., and since the diameter of fiber is small, it is used abundantly at filters, such as air cleaning, and liquid separation, medicine, etc. in addition to textiles or garments.

[0003] As an approach of manufacturing such super-thin fiber, the direct spinning method, the multicomponent spinning method, etc. are learned. When manufacturing super-thin fiber by the direct spinning method, viscosity is made low and approaches, such as speeding up a cooling rate, are used. However, only by the direct spinning method, since a limitation is in super-thin-ization, approaches, such as a multicomponent spinning method and a special spinning method, are developed. A multicomponent spinning method is the approach of producing super-thin fiber mainly using two components, and is classified into a dissolution mold and an exfoliation assembled die. By carrying out silk manufacture in a dissolution mold using a special spinneret, for example, spinning was carried out to the fiber called sea-island type fiber to which the minute field which consists of a component of another side exists independently in large numbers in the field which consists of one component among two components, and the super-thin fiber which dissolves a sea component and consists of an island component has been obtained. In the exfoliation assembled die, mechanical stimulus and a chemical treatment are made to exfoliate and separate the fiber which two components adjoined a radial, hollow annular, or in the shape of multilayer juxtaposition, and super-thin fiber is manufactured.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In this multicomponent spinning method, equipment special since a high precision is required of a spinneret and a spinning technique was needed, and the manufacturing cost was high, and since it was necessary to

mix or compound the component whose number is two, any above-mentioned approach had the problem that the ingredient to be used was also limited. So, a method of manufacturing super-thin fiber simply by low cost was desired.

[0005] Moreover, although how to make fiber thin by extension was also learned, there is a problem of becoming easy to carry out thread breakage as the diameter of fiber becomes small, and production of the super-thin fiber by the extending method was made impossible as a matter of fact.

[0006] Made in order that this invention may meet this request, the 1st purpose of this invention is to offer the new manufacture approach which can manufacture super-thin fiber simply by low cost.

[0007] The 2nd purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the new super-thin fiber by the extending method.

[0008] The 3rd purpose of this invention is to offer the super-thin fiber which has high degree of crystallinity and the tropism of your kind consideration.

[0009] The 4th purpose of this invention is to offer the manufacturing installation for manufacturing the super-thin fiber which has a high birefringence by low cost. [0010]

[Means for Solving the Problem] If the 1st mode of this invention is followed, the approach of extending fiber will be offered by irradiating a laser beam, giving the tension of 1 or less MPa to fiber.

[0011] this invention persons irradiated the laser beam at the fiber to which the minute tension of 1 or less MPa was given, when heating extension was carried out, the fiber of the part by which the laser beam was irradiated was extended and the diameter found out that super-thin fiber 5 micrometers or less was obtained. The birefringence of the obtained super-thin fiber was very high. This has suggested that not only the extension by flow but orientation crystallization has arisen, and means that the fiber of high intensity with high crystallinity and stacking tendency is obtained. When it asked for draw magnification based on the following formula (1) from the diameter of fiber before and behind extension, by the approach by the conventional extension, draw magnification was able to obtain 1000 or more times and very high draw magnification by this invention to having been five to 7 times.

[0012]

Draw magnification lambda= (d0/d) 2 (1)

(d0 is the diameter of the fibril before extension among a formula, d is the diameter of the fiber after extension, and it is supposed that the consistency of fiber is fixed before and after extension)

[0013] Moreover, the diameter of the super-thin fiber obtained by extension is uniform, and did not have degradation of the front face by laser ablation, either. Thus, by the manufacture approach of this invention, very good super-thin fiber excellent in crystallinity and a mechanical property can be obtained by the very easy method of irradiating a laser beam, and heating and extending it, while giving minute tension to fiber. Thereby, good and cheap super-thin fiber can be offered. In this specification, the approach of irradiating a laser beam, and heating and extending it for fiber, is called the "laser-heating extending method."

[0014] In this invention, the tension given to fiber is 1 or less MPa, the twist of fiber is lost and it is in the condition of an atony mostly. The tension given to fiber is 0.66 or less

MPas more preferably that what is necessary is just extent in which fiber extends in the shape of a straight line. In order to apply tension to fiber, in support of the end (upper limit) of fiber, it hangs to a vertical, and it is suitable to attach a spindle to the other end (lower limit), and it may apply tension with the self-weight of fiber, without covering a spindle depending on the case.

[0015] The fiber made super-thin using the manufacture approach of this invention has desirable synthetic fibers (artificial fiber), such as crystalline polymers, such as polyethylene terephthalate, nylon, and polypropylene, and an amorphous polymer. In addition, this invention can be applied also to natural fibers, such as silk.

[0016] In the manufacture approach of this invention, the laser beam of arbitration can be used for the laser beam which irradiates fiber, for example, liquid laser, such as gas laser like carbon dioxide gas laser, and fixed laser, such as semiconductor laser, dye laser, can be used. A pulse or DC light (CW laser) is sufficient as a laser beam. Laser wavelength can choose the various wavelength of an infrared region from far-ultraviolet. It turned out that thin fiber is obtained, so that it was desirable to have adjusted whenever [an output and condensing] as for the laser beam so that the laser power density of the laser beam exposure section of fiber might become three or more 15 W/cm, and laser power density was generally high.

[0017] As for the fiber extended by the approach of this invention, it is desirable that it is fiber extended by hot-rolling growth and zone extension beforehand, and it is desirable that it is fiber extended by especially zone extension. Zone extension is the approach of extending non-extended fiber, while moving heating objects, such as a heater, with constant speed to fiber, and after it makes fiber predetermined thinness by this extension, it is desirable to apply laser-heating extension of this invention. Thus, a microfiber can be obtained by performing laser-heating extension for the fiber which carried out zone extension. This approach is suitable as an approach of making super-thin the comparatively thick fiber of the diameter of fiber. About the zone extending method, since it is concretely indicated by patent No. 1343924, this can be referred to. [0018] Moreover, in the manufacture approach of this invention, for fiber, a laser beam is irradiated gradually and can be extended. That is, after irradiating a laser beam once [at least] at the fiber under predetermined tension and extending fiber to predetermined thinness, under the tension of 1 or less MPa, a laser beam is irradiated and the fiber can be extended. Thus, super-thin fiber can be obtained by carrying out the multiple-times exposure of the laser beam at fiber, and extending fiber.

[0019] Thus, by performing extension of the fiber by laser beam exposure in several steps, it is considered to be based on the following principle that super-thin fiber is obtained. That is, when performing extension of the fiber by laser beam exposure in several steps, fiber is crystallized to some extent by extension by the first laser beam exposure, and it is thought that the crystallinity of fiber is raised. Here, compared with fiber (henceforth low crystallinity fiber) with low crystallinity, as for the fiber (henceforth high crystallinity fiber) with high crystallinity, the melting point is considered to be high. That is, in high crystallinity fiber and low crystallinity fiber, when the temperature of the part fused by laser beam exposure is measured, temperature of the former is higher than the latter. Therefore, since the fusion part of high crystallinity fiber is hypoviscosity compared with the fusion part of low crystallinity fiber, it becomes easier [high crystallinity fiber] for extension much more [it]. so, the case where a laser

beam is irradiated once by irradiating a multiple-times laser beam -- comparing -- much more thin fiber **** -- things are made. In addition, in the fiber which irradiated the laser beam of multiple times, it is thought that expansion of fiber is checked in the part which extension started, and it is related to fiber making it super-thin although it still is not clear about the reason. When a laser beam was irradiated once and super-thin fiber was obtained, expansion of fiber was not checked in the extension initiation part. [0020] In the manufacture approach of this invention, in order to raise draw magnification further, it is desirable to move fiber relatively to a laser beam. This relative-displacement rate has desirable 300 mm/min - 3000 mm/min, in order to obtain super-thin fiber.

[0021] If the 2nd mode of this invention is followed, the extension fiber obtained using the approach of the 1st mode of this invention will be offered. It is desirable that it is fiber which consists of thermoplastic polymers, for example as this extension fiber. For example, polyethylene terephthalate, polypropylene, nylon 6, Nylon 66, polyethylene, Polyvinyl alcohol, the poly acrylic nitril, polystyrene, a polyamide, A polyvinyl chloride, a polyoxyethylene, polytetrafluoroethylene, Fiber, such as a polyether ether ketone, a polymethyl methacrylate, polyethylene 2, and 6 naphthalate (PEN), can be used, and especially polyethylene terephthalate, polypropylene, and nylon 6 are suitable. Since it has the high-birefringence of 25x10-3 to 120x10-3 with 5 micrometers or less even if very super-thin, this extension fiber is excellent in reinforcement, and it is easy to process it.

[0022] If the 3rd mode of this invention is followed, in nylon 6 fiber, the nylon 6 fiber characterized by having the diameter of 2 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 40x10-3 to 50x10-3 will be offered. the diameter of 2 micrometers or less which has such a high birefringence -- super-thin nylon 6 fiber does not overly exist, as far as this invention person gets to know. This microfiber can be manufactured by low cost using the manufacture approach of this invention. [0023] If the 4th mode of this invention is followed, in a polypropylene fiber, the polypropylene fiber characterized by having the diameter of 2 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 25x10-3 to 35x10-3 will be offered. the diameter of 2 micrometers or less which has such a high birefringence -- as far as this invention person overly also gets to know a super-thin polypropylene fiber, it does not exist. This polypropylene fiber of super-**** can be manufactured by low cost using the manufacture approach of this invention.

[0024] If the 5th mode of this invention is followed, in a polyethylene terephthalate fiber, the polyethylene terephthalate fiber characterized by having the diameter of 5 micrometers or less, and a birefringence occurring within the limits of 70x10-3 to 120x10-3 will be offered. the diameter of 5 micrometers or less which has such a high birefringence -- as far as this invention person overly also gets to know a super-thin polyethylene terephthalate fiber, it does not exist this -- a super-thin polyethylene terephthalate fiber can overly be manufactured by low cost using the manufacture approach of this invention.

[0025] Each super-thin fiber of the 3rd - the 5th mode of this invention has the birefringence higher than conventional super-thin fiber. Thus, the super-thin fiber which has a high birefringence has the advantage of being easy to process it since it generally excels in reinforcement nature. When stress joined the macromolecule chain which

constitutes fiber by laser-heating extension and the chain carried out orientation of the cause by which the birefringence is high in the super-thin fiber of this invention to it alternatively in the predetermined direction, the amount of preferred orientation of a crystal is also considered to be because for both the amounts of preferred orientation of non-** to also increase. Moreover, since the diffraction spot based on a crystal is clearly observed so that the observation result of the wide angle X-ray diffraction photograph of the example mentioned later may show, it is thought that degree of crystallinity is also high.

[0026] The birefringence of fiber is usually defined as a difference of the refractive index of fiber shaft orientations, and the refractive index of a direction perpendicular to a fiber axis. Moreover, generally birefringence deltan of crystalline fiber can be expressed with a degree type.

[0027]

Among delta n=XVfcdeltanc 0+(1-X) fadeltana0 type, XV shows volume degree of crystallinity, delta nc0 and delta na0 show the proper birefringence to the crystal section and the amorphism section, respectively, fc shows the amount of preferred orientation (it is also called a crystal orientation multiplier) of the crystal section, and fa shows the amount of preferred orientation of the amorphism section, respectively. A proper birefringence is a birefringence when the chain which constitutes fiber carries out orientation completely. The amount of preferred orientation fc of the crystal section when the crystal section of fiber is carrying out orientation completely is 1, and is considered that the amounts of preferred orientation of the crystal section are 0.9 or more and a very high value in the polypropylene fiber of this invention, considering the result of the wide angle X-ray diffraction photograph of the below-mentioned example.

[0028] Moreover, the stacking tendency of fiber can be evaluated from the proper birefringence of the crystal section of the polymeric materials which constitute fiber. That is, the stacking tendency of fiber can estimate that it is high, so that the value of the birefringence of fiber turns into a value near a proper birefringence since it is the birefringence of a limit when a chain carries out orientation completely as the proper birefringence was mentioned above. For example, according to the various examples of a report the case of nylon 6 fiber, a proper birefringence is about 0.096 at the maximum. On the other hand, the birefringences of the nylon 6 fiber of this invention are 0.040-0.050, and it turns out that the nylon 6 fiber of this invention has the high stacking tendency.

[0029] Moreover, according to the various examples of a report, the proper birefringence of a polypropylene fiber is 0.064 at the maximum. On the other hand, the birefringences of the polypropylene super-thin fiber of this invention are 0.025-0.035, and the super-thin polypropylene fiber overly has the stacking tendency higher than the conventional polypropylene fiber of this invention.

[0030] Moreover, according to the various examples of a report, the proper birefringence of PET fiber is about 0.290 at the maximum. On the other hand, the birefringences of the PET fiber of this invention are 0.070-0.120, and super-thin PET fiber overly has the stacking tendency of this invention higher than before.

[0031] If the 6th mode of this invention is followed, it will be a manufacturing installation for manufacturing super-thin fiber, and the manufacturing installation which equips the above-mentioned fiber with the laser light source for irradiating a laser beam

and the fiber migration equipment for making the above-mentioned fiber displaced relatively to the above-mentioned laser beam will be offered.

[0032] Since this manufacturing installation can realize the manufacture approach of the 1st mode of this invention, it can manufacture the super-thin fiber of a high birefringence by low cost easily.

[0033] In the manufacturing installation of this invention, the gas laser light sources, semiconductor laser, etc., such as carbon dioxide gas laser and Ar gas laser, can be used for a laser light source. As for a laser light source, it is desirable to be arranged so that a laser beam may be perpendicularly irradiated to fiber shaft orientations. Or you prepare a mirror etc. and may make it the laser beam from a laser light source make it irradiate perpendicularly to the shaft orientations of fiber. Moreover, the manufacturing installation may be equipped with the lens for condensing for fiber the laser beam which carried out outgoing radiation from the laser light source.

[0034] The manufacturing installation of this invention can be equipped with the supporter which supports the end of the fibril before extension. This supporter can be constituted using a chuck etc., when fixing and supporting fibril, and a block etc. can be used when supporting the fibril sent out from the fiber sending-out equipment mentioned later. A supporter can support fibril so that fibril may extend in the direction of a vertical. In this case, fiber migration equipment can constitute the moving part connected with this supporter, and moving part including the guide section guided movable. As the guide section, rack and pinion, a ball thread, a timing belt, or a linear motor can be used, for example. The fibril supported with the supporter can be moved in the direction of a vertical by moving the moving part connected with the supporter for example, in the direction of a vertical by the guide section.

[0035] Moreover, the manufacturing installation of this invention can be equipped with the attaching part for holding the other end of fibril so that the tension of 1 or less MPa may be given to fiber. A chuck, a standing block, a fall block, etc. can be used as this attaching part. When fibril is made to hold by the chuck, a spindle etc. can be attached in order to control the tension given to fibril.

[0036] In the manufacturing installation of this invention, fiber migration equipment may contain the fiber take-up motion for rolling round the super-thin fiber extended by laser-heating extension, after being sent out from the fiber sending-out equipment and fiber sending-out equipment for sending out the fibril by which laser-heating extension is carried out. After the fibril sent out from fiber sending-out equipment is supported by supporters, such as a block, it is rolled round by fiber take-up motion through attaching parts, such as a standing block and a fall block. In this case, the relative velocity of the fiber to a laser beam is controllable by controlling the rate which the fiber of fiber sending-out equipment sends out, and the rate which rolls round fiber with fiber take-up motion, respectively.

[0037] When a fall block is used as an attaching part as mentioned above, it can have a sensor for measuring the height location of a fall block. In this case, it is desirable to control the rolling-up rate of the fiber of fiber take-up motion so that the height location of a fall block becomes fixed based on the height location of the fall block measured by the sensor. By giving the load of the fall block itself, or a load fixed to a fall block, fixed tension can always be given to fiber. Moreover, the guide rail for guiding a fall block is prepared, and even if it controls the rolling-up rate of fiber by fiber take-up motion so

that the location on the guide rail of a fall block becomes fixed, it becomes possible to give fixed tension to fiber.

[0038] In the manufacturing installation of this invention, a supporter can be constituted so that two or more fiber may be supported to coincidence. In this case, it is desirable to have a cylindrical lens or a polygon mirror so that the laser beam from a laser light source may be irradiated by two or more fiber supported by the supporter, respectively. [0039]

[Embodiment of the Invention] Although an example explains concretely the super-thin fiber and manufacture approach and manufacturing installation according to this invention hereafter, this invention is not limited to this. [0040]

[Example 1] First, the manufacturing installation according to this invention is explained. The outline block diagram of a manufacturing installation was shown in drawing 5. Equipment 500 mainly consists of the continuation carbon-dioxide-gas laser oscillation machine 51, a power meter 53, a shutter 54, fiber migration equipment 55, and a block 56 of a pair. It has two guide rails 58 with which fiber migration equipment 55 extended in the crosshead 57 which moves by the rack-and-pinion method, and the direction of a vertical, and spiral **** was formed, and a motor (un-illustrating), and a crosshead 57 can slide on the two guide-rails 58 top at a fixed rate by rotating a guide rail 58 by the motor. The bearing bar 59 which extended in a crosshead 57 horizontally is formed. The end of fibril is attached at the tip of a bearing bar 59, and fibril can be hung. The spindle 60 of predetermined weight is attached in the other end of fibril, and the tension (henceforth impression tension) given to fiber can be adjusted to it by changing the weight of a spindle 60. Moreover, the fibril hung from the tip of a bearing bar 59 is positioned in the predetermined target location of a laser beam while it aligns in the shape of a straight line by two blocks 56. By going up or dropping a crosshead 57, the fiber in which the tip of a bearing bar 59 was attached is relatively moved at a fixed rate to the laser beam from the continuation carbon-dioxide-gas laser oscillation machine 51. [0041] The continuation carbon-dioxide-gas laser oscillation machine 51 has the oscillation wavelength of 10.6 micrometers, the maximum output is 10W and a beam diameter is 4.3mm. A power meter 53 has a detector 52. When a detector 52 measures the power of the laser beam which carried out outgoing radiation from the continuation carbon-dioxide-gas laser oscillation machine 51, it is arranged on the optical path of a laser beam, and the optical reinforcement of a laser beam is detected, and the power of a laser beam is read with the power meter 53 connected to the detector 52. [0042] Moreover, the shutter 54 is formed on the optical path of a laser beam, and turning on and off of the laser beam exposure to fibril can be controlled by opening and closing a

shutter 54.

[0043] [Laser-heating extension] By using this equipment 500 and next, carrying out laser-heating extension of the PET fiber explains how to manufacture super-thin fiber. [0044] First, PET fiber was prepared as fibril. PET fiber was produced by carrying out melt spinning of the pellet (number average molecular weight: about 30,000) by Kanebo composition incorporated company at 270 degrees C using a melt spinning machine (unillustrating). The produced fibrils were the diameter of about 130 micrometers, a birefringence 0.7x10-3, and 4.5% of degree of crystallinity, and were fiber of almost amorphous non-orientation.

[0045] Subsequently, the equipment which showed this fibril to drawing 5 was equipped, and the laser beam was perpendicularly irradiated to fibril at the predetermined part of fibril, dropping a crosshead 57 at the rate of 500 mm/min. In this case, the power density of the laser of a fiber part with which the laser beam is irradiated was 21 W/cm2. With heating by this laser beam exposure, the laser beam exposure section of fibril extended in an instant (ms order), and suspended the exposure of a laser beam to extension and coincidence. Under the present circumstances, it turned out that the lower limit of fiber descended at the rate of about 150 m/min. It was extended and made super-thin when the laser beam exposure section of fibril was observed.

[0046] [Measurement of a diameter and a birefringence] and also the impression tension to fibril, and the laser power density in the laser beam exposure section of fibril were changed into various values, same laser-heating extension was performed, and various super-thin fiber was produced. And SEM observation was performed in the diameter and the measurement list of a birefringence about each super-thin fiber. The diameter of super-thin fiber was measured using the microscope, and the birefringence was measured using the polarization microscope equipped with a BEREKKU compensator. [0047] The graph of the diameter of the super-thin fiber to the applied tension in case laser power density PDs are 11.8 W/cm2, 14.2 W/cm2, 15.8 W/cm2, and 21.0 W/cm2, respectively is shown in drawing 1. Moreover, fluctuation of the birefringence of the super-thin fiber to the impression tension in each above-mentioned laser power density PD is shown in drawing 2.

[0048] As shown in <u>drawing 1</u>, when impression tension is 1.6 or more MPas, the diameter of super-thin fiber shows the almost fixed value irrespective of laser power density. However, when impression tension is set to 1 or less MPa, the diameter of the super-thin fiber which the diameter of super-thin fiber is small, and is obtained, so that impression tension is small is also small. Especially, by 0.66 or less MPas, when laser power density PD was comparatively as high as 15.8 W/cm2 and 21.0 W/cm2, super-thin fiber 5 micrometers or less was obtained [impression tension sigmaa] for the diameter. In addition, in laser power density PD=15.8 W/cm2 and PD=21.0 W/cm2, it was cut before fiber fully extended, when tension applied the tension of 0.66-1.6MPa (the inside of <u>drawing 1</u>, broken-line part).

[0049] On the other hand, the birefringence of super-thin fiber is falling with reduction of impression tension sigmaa, and increase of laser power density PD, as shown in <u>drawing 2</u>. However, if impression tension sigmaa turns into 0.66 or less MPas when laser power density is comparatively as high as 15.8 W/cm2 and 21.0 W/cm2, the birefringence of super-thin fiber has started to increase from reduction, and the birefringence is high. That is, the stacking tendency with high super-thin fiber is shown. Laser power density is comparatively as high as 15.8 W/cm2 and 21.0 W/cm2, and the result of <u>drawing 1</u> and <u>drawing 2</u> shows that are 5 micrometers or less in diameter, and the super-thin fiber of high crystallinity and the tropism of your kind consideration is obtained when impression tension is 0.66 or less MPas.

[0050] Moreover, when laser power density PD was [impression tension] 0.17MPa(s) in 21.0 W/cm2, fiber was extended most, the diameter was 4.5 micrometers and the birefringence was 0.112. When the consistency of fiber computed draw magnification lambda as a fixed thing based on the above-mentioned formula (1) from the diameter of fiber before and after extension, 1060 times and a very high value were shown.

[0051] Moreover, in order to investigate the orientation of super-thin fiber where laser power density PD was obtained by 21.0 W/cm2 when impression tension was 0.17MPa(s), when a wide angle X diffraction is performed, the diffraction spot is observed slightly, and it was checked that the microcrystal which constitutes fiber is carrying out orientation like the result of <u>drawing 2</u>.

[0052] A 350 times as many SEM photograph as fibril and each super-thin fiber extended by the conditions of sigmaa=0.17MPa and PD=21.0 W/cm2 is shown in [observation by scanning electron microscope (SEM)] drawing 3 (A), and a 10000 times as many SEM photograph as super-thin fiber is shown in it at drawing 3 (B). Laser ablation was not seen in the front face of super-thin fiber, but the diameter of fiber and the fiber front face were uniform. Moreover, it checked that ablation had not occurred from FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) measurement, either.

[0053] [Passing speed dependency] Next, impression tension was fixed to 0.17MPa(s), the passing speed and laser power density of fibril to a laser beam were changed to various values, laser-heating extension was performed, and the relation between the passing speed of the fibril to a laser beam and the diameter of the super-thin fiber obtained by that cause was investigated. The graph of change of the diameter of the fiber to laser power in case passing speed is 300 mm/min, 600 mm/min, 900 mm/min, and 1800 mm/min is shown in drawing 4. As shown in drawing 4, with increase of laser power density, the diameter of the obtained fiber is reduced, and when laser power density is [passing speed] 600 mm/min within the limits of 10 - 60 W/cm2, fiber is made detailed. When laser power density was 55.4 W/cm2, fiber [being the thinnest (diameter of 4.72 micrometers) was obtained. Moreover, the birefringence of the starting super-thin fiber was 0.107, and draw magnification was 1051 times. [0054] [the diameter of super-thin fiber, and change of a birefringence] -- about the super-thin fiber obtained by making passing speed of fibril [as opposed to 0.17MPa(s) and a laser beam for impression tension 1 into 500 mm/min, making laser power density into 21 W/cm² next, and performing laser-heating extension, as shown in drawing 18, the situation of change of the diameter to distance deltaL from [from a fibril part] the part (henceforth the neck section) which began to become thin, and a birefringence was investigated. The diameter and birefringence in a location of distance deltaL from the neck section of super-thin fiber and distance deltaL are shown in drawing 14. [0055] In the range whose distance deltaL from the neck section is 20mm - 820mm, as for the obtained fiber, the diameter is made super-thin by 5 micrometers or less so that drawing 14 may show. On the other hand, it turns out that the birefringence shows 70xten to three or more high values in the range whose distance deltaL from the neck section is 50mm - 750mm. Especially, in the part near a neck, the very high birefringence of $150 \times 10-3$ is obtained.

[0056]

[Example 2] This example explains the example which applies laser-heating extension of this invention to nylon.

[0057] The non-extended nylon 6 fiber by Toray Industries, Inc. was used as fibril. The diameter of 0.189mm, a birefringence 6.25x10-3, and the degree of crystallinity of this fiber were 27.6%. The equipment which showed this fibril to drawing 5 like the example 1 was equipped, the impression tension and laser power density to fibril were changed into various values, and laser-heating extension of the fibril was carried out. In this

example, passing speed of the fibril to the passing speed of the crosshead of the equipment shown in <u>drawing 5</u>, i.e., a laser beam, was made into 300 mm/min. In this way, measurement of a diameter and a birefringence was performed about the obtained various super-thin fiber.

[0058] The diameter and birefringence of fiber to the laser power density when carrying out laser-heating extension with various impression tension and laser power density are shown in drawing 6 (A) and (B), respectively. As super-thin fiber is obtained when impression tension sigmaa is set to 0.18MPa(s) and 0.37MPa(s), laser power density PD is made into two or more 25.9 W/cm and laser-heating extension is performed so that drawing 6 (A) may show, and shown in drawing 6 (B), the birefringence of the super-thin fiber is about 30x10-3. The thinnest fiber was obtained, when impression tension sigmaa was set to 0.18MPa(s) and laser power density PD was made into 69 W/cm2. The diameter of the super-thin fiber was 4.7 micrometers, and the birefringence was 29x10-3. Moreover, the draw magnification computed from the diameter of fiber had reached also 1617 times. The SEM photograph of the super-thin fiber concerning drawing 7 is shown. Laser ablation was not accepted on the surface of fiber, but the diameter of fiber and the fiber front face were uniform.

[0059] On the other hand, when impression tension sigmaa was set as 1.1 or more MPas and laser power density PD was set as two or more 25.9 W/cm, fiber will be cut and it was not able to extend. Moreover, when impression tension sigmaa was set as 1.1 or more MPas, laser power density PD was set as two or less 25.9 W/cm and laser-heating extension was performed, super-thin fiber was not able to be obtained.

[0060] As shown in this example, super-thin-ization of nylon 6 fiber can be easily performed by carrying out laser-heating extension of the nylon 6 fiber under minute impression tension.

[0061]

[Modification 1] Although the laser beam was irradiated only once at nylon 6 fiber and laser-heating extension of the nylon 6 fiber was carried out in the example 2, a laser beam is irradiated in 2 steps at nylon 6 fiber, and super-thin fiber can be further obtained by carrying out laser-heating extension.

[0062] First, laser-heating extension was performed for nylon 6 fiber on condition that impression tension sigmaa=36.7MPa and laser power density =17.3 W/cm2 using the equipment shown in <u>drawing 5</u>. The diameter of the fiber obtained by this laser-heating extension was 87.5 micrometers, and the birefringence was 56.7x10-3.

[0063] Subsequently, laser-heating extension was performed for this fiber on condition that impression tension sigmaa=0.18MPa and laser power density =51.8 W/cm2. The diameter of the obtained fiber is 1.9 micrometers and was able to obtain very super-thin fiber. Moreover, the birefringence was also 46.8x10-3. The SEM photograph of the super-thin fiber concerning drawing 8 was shown. As shown in drawing 8, it turns out that nylon 6 fiber is extremely made super-thin. Like this example, after irradiating a laser beam and extending it for the fiber of predetermined tension, super-thin-izing of fiber is still more possible by giving minute tension to fiber, irradiating a laser beam and extending it for fiber. In this example, after carrying out laser-heating extension of the fiber under predetermined tension, laser-heating extension of the obtained fiber was carried out under minute tension, but after performing laser-heating extension of the fiber under predetermined tension twice or more, laser-heating extension under minute tension

may be performed.

[0064] [the diameter of super-thin fiber, and change of a birefringence] -- the situation of change of the diameter to distance deltaL from the neck section and a birefringence was investigated like the example 1 about the fiber obtained by performing laser-heating extension twice as mentioned above next. The diameter and birefringence in a location of distance deltaL from the neck section of super-thin fiber and distance deltaL are shown in drawing 15.

[0065] In the range whose distance deltaL from the neck section is 60mm - 1500mm, as for the obtained fiber, the diameter is made super-thin by 2 micrometers or less so that drawing 15 may show. Especially, in the range of 60mm - 1200mm, it turns out that most change of a diameter cannot be found and very uniform super-thin fiber is obtained. On the other hand, it turns out that the birefringence shows 40xten to three or more high values in the range whose distance deltaL from the neck section is 60mm - 1480mm. Especially, in the range whose distance deltaL from the neck section is 200mm - 1200mm, about 45xten to three high value is shown. Moreover, in this range, it is uniform and the fact that there is almost no change of a diameter shows that super-thin fiber with little birefringence change is obtained. Moreover, the photograph of the neck section of fiber was shown in drawing 15. The neck section fuses, and is expanding spherically and fiber is tapering off rapidly from the starting spherical section so that this photograph may show.

[0066]

[Example 3] This example explains the example which applied laser-heating extension of this invention to it(isotactic)-polypropylene (it-PP).

[0067] First, fibril was produced by carrying out melt spinning of the it-PP pellet (Mw=3x105, Mn=5x104) by ace polymer incorporated company. The diameter of fibril was [0.3x10-3 and the degree of crystallinity of 408.6 micrometers and a birefringence] 43.8%. When the wide angle X diffraction was performed about this fibril, since the debye ring was observed from the wide angle X-ray diffraction photograph, it checked that fibril was non-orientation.

[0068] Subsequently, laser-heating extension was carried out using the equipment which showed this fibril to <u>drawing 5</u>. Laser power density was fixed to 31.66 W/cm2, and five kinds of fiber, 0.022MPa(s), 0.030MPa, 0.037MPa, 0.045MPa, and 0.06MPa(s), was obtained for impression tension. And the diameter and the birefringence were measured about each obtained super-thin fiber (SD (Small Diameter) fiber). A measurement result is shown in the following table 1.

[0069]

[Table 1]

[0070] The small fiber of the diameter of fiber is obtained as shown in this table and

impression tension becomes low. Moreover, fiber with the thinner diameter of fiber is high, and a birefringence is also known by that it is fiber excellent in crystallinity. Moreover, the draw magnification for which it asked from the diameter of fiber was also shown in the table. Draw magnification is 800 or more times, and draw magnification is increasing as impression tension becomes low. Thus, polypropylene was also able to be made super-thin by the laser-heating extending method of this invention. [0071]

[Example 4] In this example, after carrying out zone extension of the it-polypropylene (it-PP) fiber, the example which applied laser-heating extension of this invention is explained.

[0072] First, fibril was produced like the example 3 by carrying out melt spinning of the it-PP pellet (Mw=3x105, Mn=5x104) by ace polymer incorporated company. The diameter of fibril was [0.3x10-3 and the degree of crystallinity of 408.6 micrometers and a birefringence] 43.8%. When the wide angle X diffraction was performed about this fibril, since the debye ring was observed from the wide angle X-ray diffraction photograph, it checked that fibril was non-orientation.

[0073] Zone extension was performed to this fibril using zone extension equipment 90 as shown in drawing 9. In zone extension equipment 90, after fibril is supported by the block 96 which the spindle was attached in the end and formed in the right end of susceptor 91, the other end of fibril is attached in the wall material 95 prepared in the left end of susceptor 91. Thereby, fibril is horizontally stretched by the predetermined tension of susceptor 91 in the upper part. The RINIADO motor 92 is formed on susceptor 91, and, as for the RINIADO motor 92, a rail 94 can be horizontally moved to zone extension equipment 90. As shown in drawing 9, the zone heater 93 is formed in the left end of a rail 94, and fibril can be heated at predetermined temperature by driving the RINIADO motor 92, moving the zone heater 93 relatively at the rate of predetermined to fibril. As shown in drawing 13, the perpendicular cross section used the U-shaped heating object for the zone heater 93 to the die-length direction. Both the width of face d and die length of slit section 93a of the zone heater 93 are about 5mm, and fiber moves in the inside of slit section 93a. The nichrome wire is prepared in the interior of the zone heater 93, and fiber can be heated by energizing a nichrome wire. Zone extension was performed using this zone extension equipment by making passing speed (processing speed) of a heating object [as opposed to / as opposed to / for extension temperature / 140 degrees C / 7.8MPa(s) and fibril for impression tension (sigmaa) | into 100 mm/min. The diameter of the fiber (henceforth ZD (Zone Drawing) fiber) obtained by this zone extension is 131.1 micrometers, and a birefringence is 34.0x10-3.

[0074] Next, using the equipment shown in <u>drawing 5</u>, laser power density PD was fixed to 39.57 W/cm2, various impression tension sigmaa was changed, laser-heating extension of the ZD fiber was carried out, and super-thin fiber (henceforth SD (Small Diameter) fiber) was obtained. Each diameter of fibril, ZD fiber, and SD fiber, a birefringence, and draw magnification are shown in the following table 2.

[Table 2]

[0076] As shown in Table 2, after zone extension, SD fiber obtained by performing laser-heating extension is very super-thin fiber with a diameter of 1.8 micrometers or less, and is thinner than the fiber produced only by laser-heating extension, without performing zone extension in an example 3. Moreover, the draw magnification of SD fiber was over 50000 times. SD fiber with a thinnest when laser-heating extension is performed under the extension conditions of sigmaa=0.145MPa and PD=39.57 W/cm2 diameter of 1.61 micrometers was obtained in ZD fiber, and the birefringence was 28.4x10-3. The SEM photograph of this SD fiber and the SEM photograph of fibril are shown in drawing 10. As shown in drawing 10, it turns out that SD fiber is extremely made super-thin. Degradation of the front face according [SD super-thin fiber] to laser ablation was not checked, and the diameter of fiber was uniform.

[0077] The wide angle X-ray diffraction photograph of fibril, ZD fiber, SD fiber, and the super-thin fiber produced only by laser-heating extension, without carrying out zone extension is shown in <u>drawing 11</u>. In fibril, a debye ring is observed and it turns out that it is non-orientation. For ZD fiber obtained by carrying out zone extension of this fibril, the sharp diffracting point was observed and it was checked that the microcrystal is carrying out orientation to altitude. Although diffraction reinforcement was weak compared with ZD fiber for the super-thin fiber obtained by carrying out laser-heating extension of the ZD fiber, the diffracting point is observed like ZD fiber and the existence of a microcrystal which carried out orientation has been checked.

[0078] The polarization microscope photograph of the neck section of SD fiber is shown in drawing 12 (B). Moreover, the polarization microscope photograph of the neck section of the fiber produced in the example 3 is shown in drawing 12 (A). Only in laser-heating extension of an example 3, it is tapering off from the neck section of fibril so that drawing 12 (A) may show, but when laser-heating extension is performed for the fiber obtained by this example carrying out zone extension, as shown in drawing 12 (B), the spherical fusion zone is formed in the neck section, and it is tapering off rapidly from the starting spherical section. It is thought that fiber made it super-thin from this according to the principle mentioned above since fiber was crystallized to some extent by zone extension.

[0079] [the diameter of super-thin fiber, and change of a birefringence] -- next, the situation of change of the diameter to distance deltaL from the neck section and a birefringence was investigated like the example 1 about above-mentioned SD fiber. The diameter and birefringence in a location of distance deltaL from the neck section of SD fiber and distance deltaL are shown in drawing 16.

[0080] In the range whose distance deltaL from the neck section is 60mm - 800mm, as for SD fiber, the diameter is made super-thin by 2 micrometers or less so that <u>drawing 16</u>

may show. Especially, in the range of 60mm - 800mm, it turns out that most change of a diameter cannot be found and very uniform super-thin fiber is obtained. Moreover, in the range in which the diameter of 2 micrometers or less was obtained, it turns out that, as for the birefringence of SD fiber, 25xten to three or more high values are shown. Moreover, in this range, it is uniform and the fact that there is almost no change of a diameter shows that super-thin fiber with little birefringence change is obtained. Moreover, the photograph of the neck section of fiber was shown in drawing 16. The neck section is expanding spherically by melting and fiber is tapering off rapidly from the starting spherical section so that this photograph may show.

[0081] By applying laser-heating extension to the it-PP fiber which carried out orientation to altitude by zone extension like this example, a stacking tendency is high and can produce easily the very small super-thin fiber of the diameter of fiber. [0082]

[Example 5] Another example of the manufacturing installation which follows this invention at drawing 17 is shown. A manufacturing installation 600 is mainly equipped with fiber sending-out equipment 61, a fall block 65, the fiber take-up motion 67, a control unit 70, and a laser light source 71. Fiber sending-out equipment 61 is equipped with the rotation driving gear 62 which carries out the rotation drive of the reel 63 by which fibril was twisted, and the reel 63, and can send out the fibril twisted around the reel 63 at the rate of predetermined by carrying out the rotation drive of the reel 63 at the rate of predetermined with the rotation driving gear 62.

[0083] After the fiber sent out from fiber sending-out equipment 61 is supported by the standing block 64 for support, it is energized by the condition of it having been twisted around the fall block 65 arranged under the standing block 64, and having stretched in the direction of a vertical between the standing block 64 and the fall block 65. The other end of fiber is rolled round by the fiber take-up motion 67 through the alignment supporter 66 formed above the fall block 65, after the course is changed by the fall block 65. [0084] The fiber take-up motion 67 is equipped with the rotation driving gear 69 which carries out the rotation drive of the reel 68 for rolling round fiber, and the reel 68. The other end of the fibril sent out from fiber sending-out equipment 61 is attached in the reel 68, and fiber can be twisted around a reel 68 by carrying out the rotation drive of the reel 68 with a predetermined rotational speed with the rotation driving gear 69. A control unit 70 can control the rotation driving gear 69 of the rotation driving gear 62 of fiber sending-out equipment 61, and the fiber take-up motion 67, and can adjust the rate of the fiber sent out from the reel 63 of fiber sending-out equipment 61, and the rate of the fiber rolled round by the reel 68 of the fiber take-up motion 67. The relative velocity of the fiber to the laser beam which carried out outgoing radiation from the laser light source 71 by this, and the tension concerning the fiber stretched between the standing block 64 and the fall block 65 can be adjusted.

[0085] The fall block 65 is being engaged possible [a slide into the guide slot 73 of the direction of a vertical of the guide section 72] for the revolving shaft. A fall block 65 is held by the balance of the gravity and tension of fiber at predetermined height h. Therefore, fixed tension can be given to the fiber stretched between the standing block 64 and the fall block 65 by maintaining the height location of a fall block 65 uniformly. Moreover, the weight of a fall block 65 can be suitably chosen so that the tension given to fiber may be set to 1 or less MPa. Moreover, the sensor (un-illustrating) for measuring

the height from a floor line is formed in the fall block 65. A control unit 70 can control the fiber take-up motion 67 based on the height location from the floor line of the fall block 65 measured by the sensor, and it can adjust the rotational speed of a reel 68 so that height h from the floor line of a fall block 65 may always become fixed. Thereby, fixed tension can always be given to fiber. The smaller possible one of the frictional force produced between the revolving shaft of a fall block 65 and a guide slot is desirable, for example, it may constitute a fall block 65 so that guide Mizogami may be moved by the linear formula.

[0086] A laser light source 71, a shutter 74, a power meter 76, and a detector 75 can be constituted using the respectively same thing as the manufacturing installation 500 shown in $\underline{\text{drawing 5}}$.

[0087] In this manufacturing installation 600, if a laser beam is irradiated by the laser light source 71 at fibril, fibril will be extended. Extension of fiber moves a fall block 65 downward [vertical] with gravity. At this time, a control unit 70 is sensed by the sensor in which the migration to vertical facing down of a fall block 65 was prepared by the fall block 65, and a fall block 65 adjusts the rotational speed of the reel of fiber take-up motion so that the height location from a floor line may become fixed. In this way, the super-thin fiber which carried out laser-heating extension can be rolled round to the reel of fiber take-up motion.

[0088] As mentioned above, although the example explained this invention concretely, this invention is not limited to this. In the above-mentioned example, although the laser beam was irradiated where fibril is hung, fibril can be laid, for example on a level installation base, fibril can be leveled, and laser-heating extension of this invention can also be performed.

[0089] Moreover, in the manufacturing installation shown in the example 5, although it controlled so that the tension given to fiber by adjusting the weight of fall-block 65 the very thing was set to 1 or less MPa, the tension to the fiber given by the fall block can be finely tuned by preparing a counterbalance (counter weight) to a fall block, and, for example, adjusting the weight of a counterbalance. That is, as shown in the cross section of the guide section of drawing 19, standing blocks 91 and 92 are formed in the upper part of the guide section 72, respectively, standing blocks 91 and 92 are built over the rope 94 which connected the counterbalance 93 to the end, and the other end of a rope 94 is connected to the revolving-shaft part of a fall block 65 so that rotation of a fall block 65 may not be barred. By forming such a counterbalance 93, in order to give fixed tension to fiber, it is lost that the weight of a fall block 65 is restricted, and it becomes possible to use the fall block of the weight of arbitration. For example, as the difference of the weight of a fall block and the weight of a counterbalance becomes small, it becomes possible by choosing the weight of a counterbalance to give the very minute tension of 1 or less MPa to fiber. Moreover, it is possible also by using a spring etc., energizing a fall block up instead of this counterbalance, and reducing the downward force of a fall block to give minute tension to fiber.

[0090] Moreover, although the manufacturing installation shown in the example 5 is the example of equipment of manufacturing one super-thin fiber, it can make coincidence manufacture two or more super-thin fiber by changing this equipment so that it may explain below. That is, the standing block for supporting fiber is constituted using a standing block with the wide width of face divided to two or more fiber **** fields so

that two or more fiber can be supported at fixed spacing. Moreover, fiber sending-out equipment is constituted so that two or more reels of the same axle may be formed and fiber may be sent out from each reel. Or you may make it a fiber send part send out two or more fiber according to an individual for every fixed spacing using a reel with the wide width of face divided by shaft orientations. Two or more fibrils sent out from this fiber sending-out equipment are supported with an above-mentioned broad standing block. It can constitute using a broad fall block in shaft orientations so that two or more fiber may be located in a line at fixed spacing and a fall block may also be held. It can constitute so that fiber take-up motion may also roll round fiber by ***** by each reel using two or more reels of the same axle. Or you may constitute so that a fiber rolling-up part may roll round two or more fiber at fixed spacing according to an individual using the broad reel divided by shaft orientations. Since a laser beam becomes long and slender in the perpendicular direction to the shaft orientations of fiber by preparing the cylindrical lens which has a revolving shaft in the direction in which two or more fiber was arranged on the optical path of a laser beam using one set of a laser light source, for example although two or more sets of laser light sources may be used since a laser beam is irradiated at each fibril, a laser beam can be irradiated at each fiber. A polygon mirror is used and you may make it make a laser beam irradiate each fiber one by one instead of this cylindrical lens. It becomes possible by improving equipment as mentioned above to carry out laser-heating extension of two or more fiber at once. The manufacturing installation of this configuration is excellent in productivity. [0091]

[Effect of the Invention] Since super-thin fiber excellent in a stacking tendency and crystallinity can be manufactured very easily according to the manufacture approach of this invention, super-thin fiber with high reinforcement can be offered cheaply. [0092] Although the nylon 6 fiber, the polypropylene fiber, and PET fiber of this invention are very super-thin, since they have a high birefringence, they are high intensity and excel conventional super-thin fiber in handling nature and workability. [0093] Since the manufacturing installation of this invention can realize the manufacture approach of this invention, it can manufacture very easily super-thin fiber excellent in a stacking tendency and crystallinity.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(川)特許出顧公開番号 特開2003-166115 (P2003-166115A)

(43)公開日 平成15年6月13日(2003.6.13)

(51) Int.CL		織別記号		FΙ			ž	~72~}*(参考)
DOID	10/00			D01!	10/00		A	4L035
D01F	6/06			D011	r 6/06		A	4L045
	6/60	301			6/60		301C	
		3 2 1					321C	
	6/62	301			6/62		301G	
			象商登審	未翻求	敦頃の数26	OL	(全 16 頁)	最終更に続く

(21)山蘇番号	特顧2001-353781(P2001-353781)	(71)出廢人 501338794
		鈴木 章泰
(22)出版日	平成13年11月19日(2001.11.19)	山梨県北巨摩郡双柴町館地798-113
		(72)発明者 鈴木 章拳
(31)優先権主張番号	特職2001—256448(P2001—256448)	山梨県北巨摩那双葉町龍地798-113
(32)優先日	平成13年8月27日(2001.8.27)	(72)発明者 望月 典明
(33)優先権主張国	日本 (JP)	山梨県甲府市大手2-3-8 近藤アパー
(31)優先権主張番号	特職2001-276712(P2001-276712)	下5号
(32) 優先日	平成13年9月12日(2001.9.12)	(74)代理人 100099793
(33)優先權主張国	日本 (JP)	弁理士 川北 喜十郎
特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年5月7日		Fターム(参考) 4L035 BR31 BB88 DD13 NA00
社団法人路分子学 会 多	発行の「高分子学会予稿集 50巻鄭	4L045 BAG3 B434 DA41 DC06
4号」に発表		

(54) 【発明の名称】 極翻繊維、その製造方法及び製造装置

(57)【要約】

【課題】 結晶性及び配向性に優れる極細繊維を極めて 簡単に作製する方法を提供する。

【解決手段】 微維に、ほぼ無緊張状態の1MPa以下の張力を与えながら当該微維の所定領域にレーザ光を照射する。これにより繊維のレーザ光照射部は延伸し、直径5μm以下に極細化する。また、得られた極細微維の復屈折は高く、結晶性及び配向性に優れている。このように微維に微小な張力を与えながらレーザ光を当該繊維に照射するだけで極細繊維を得ることができるので安価

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維に1MPa以下の張力を与えながら レーザ光を照射することによって繊維を延伸する方法。 【請求項2】 上記繊維に照射されているレーザ光のバ ワー密度が15W/cm°以上である請求項1に記載の 方注。

【請求項3】 上記繊維に対して上記レーザ光を相対移 動させる請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 上記繊維を鉛直方向に支持する請求項1 ~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 上記繊維に上記レーザ光を複数回照射す る請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 上記繊維をゾーン延伸した後、上記レー サ光を照射する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 上記繊維が、ポリエチレンテレプタレー ト、ナイロン6及びポリプロピレンからなる群から選ば れた一種である請求項1~6のいずれか一項に記載の方 法。

【請求項8】 請求項上に記載の方法により得られた延 伸微能。

【請求項9】 上記繊維が熱可塑性ポリマーから構成さ れている請求項8に記載の延伸繊維。

【請求項10】 上記延伸微維は、5 μm以下の直径を 有し且つ復屈折が2.5×1.0~。~1.20×1.0~。の 範囲内にある請求項9に記載の延伸微能。

【請求項11】 上記熱可塑性ポリマーは、ケイロン 6 ポリプロヒレン及びポリエチレンテレフタレートか らなる群から選択された一種である請求項10に記載の 延伸微維。

【請求項12】 ナイロン6繊維において、

2 μ m以下の直径を有し且つ復屈折が40×10 - °~ 50×10⁻³ の範囲内にあることを特徴とするナイロ ン6 微粧。

【請求項13】 ポリプロピレン繊維において

2μm以下の直径を有し且つ復層折が25×10°°~ 35×10⁻³ の範圍内にあることを特徴とするポリブ ロビレン繊維。

【請求項14】 結晶配向係数がり、9以上である請求 項13に記載のポリプロピレン繊維。

継に1MPa以下の張力を与えるための保持部を備える 請求項16に記載の製造装置。

【請求項18】 上記繊維移動装置は、上記繊維の一端 を支持する支持部を備え 該支持部を上記レーザ光に対 して相対移動させる請求項16に記載の製造装置。

【請求項19】 上記支持部は上記微絶を鉛直方向に支 待し、上記繊維移動装置は、上記繊維を鉛直方向に移動 させる請求項18に記載の製造装置。

【請求項20】 上記繊維移動装置が、上記支持部に連 10 結された可動スライダと、当該可動部を移動可能にガイ ドするガイド部とを備えるスライダ装置である請求項1 8または19に記載の製造装置。

【請求項21】 上記支持部は複数の繊維を同時に支持 するための支持部であり、更に、当該支持部により支持 された複数の微能に上記レーザ光源からのレーザ光をそ れぞれ照射させるためのシリンドリカルレンズまたはボ リゴンミラーを備える請求項18~20のいずれか一項 に記載の製造装置。

【請求項22】 上記繊維移動装置は、上記繊維を送り 29 出すための繊維送出装置と、送り出された繊維を巻取る ための繊維巻取装置とを含み、上記機能送出装置から繊 維を送り出す速度と、繊維巻取装置で繊維を巻取る速度 とをそれぞれ副御してレーザ光に対する繊維の钼対速度 を制御する請求項16または17に記載の製造装置。

【請求項23】 上記保持部が動滑車であり、微維送出 装置により送り出された微能が該動滑車を介して微維巻 取装置により巻き取られる請求項22に記載の製造装 置。

【請求項24】 上記動滑車の高さ位置を測定するため 30 のセンサーを備え、該センサーにより測定された動滑車 の高さ位置に基づいて動層車の高さ位置が一定になるよ うに、上記繊維巻取装置により繊維の巻取り速度を制御 する請求項23に記載の製造装置。

【請求項25】 上記動層車をガイドするためのガイド レールを備え、上記繊維巻取装置は、上記動滑車のガイ ドレール上における位置が一定になるように、微能の巻 取り速度を制御する請求項23に記載の製造装置。

【請求項26】 上記繊維送出装置は複数の繊維を個別 に送り出し、上記繊維巻取装置は複数の繊維を巻取り、

【請求項15】 ポリエチレンテレプタレート微維にお 46 厚に 上記繊維送出装置から送出された複数の微維に上

(3)

[0002]

【従来の技術】合成繊維の紡糸技術の発展により、1D 《デニール》(直径約10μm~12μm)以下の極細 繊維を製造するための研究開発が盛んに行われている。 極細繊維は、例えば、人工スエードやワイピングクロス などに使用されており、微能径が小さいことから、絵物 や衣料以外に、例えば、空気浄化や液体分離、医療など のフィルターなどにも多用されている。

3

【0003】このような極細繊維を製造する方法とし て、直接紡糸法や多成分紡糸法などが知られている。直 10 接紡糸法により極細繊維を製造する場合は、粘度を低く し 冷却速度を退めるなどの方法が用いられる。しか し、直接紡糸法のみでは極細化に限界があるため、多成 分紡糸法や特殊紡糸法などの方法が開発されている。多 成分結系法は、主として二つの成分を用いて極細微維を 作製する方法であり、溶解型と剥離分割型とに分類され る。溶解型では、例えば、特殊な紡糸口金を用いて製糸 することにより、二つの成分のうち、一方の成分からな る領域内に他方の成分からなる微小な領域が多数独立し て存在するような海島型微能と呼ばれる繊維に紡糸し、 20 海成分を溶解して島成分からなる極細繊維を得ている。 剥離分割型では、二成分が放射状、中空環状または多層 並列状に隣接した繊維を機械的刺激や薬品処理によって 剥離・分離させて極細繊維を製造している。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】かかる多成分紡糸法に おいては、上述のいずれの方法も、紡糸口金及び紡糸技 衛に高い精度が要求されるために、特殊な装置が必要と なり、製造コストが高く、また、二つの成分を混合また は複合する必要があるため、使用する材料も限定される。 という問題があった。それゆえ、極細微維を低コストで 簡易に製造する方法が望まれていた。

【①①05】また、延伸により繊維を細くする方法も知 られているが、微粧径が小さくなるにしたがって断糸し やすくなるという問題があり、延伸法による極細微維の 作製は享実上不可能とされていた。

【①①06】本発明は、かかる要望に応えるためになさ れたものであり、本発明の第1の目的は、極細微能を低 コストで簡易に製造することが可能な新規な製造方法を 提供することにある。

を照射することによって微能を延伸する方法が提供され る。

【0011】本発明者らは、1MPa以下の微小な張力 が与えられた繊維にレーザ光を照射して加熱延伸したと ころ。レーザ光が照射された部分の微能は延伸され、直 径が5μm以下の極細繊維が得られることを見出した。 得られた極細微能の復屈折は極めて高いものであった。 これは、流動による延伸のみならず、配向結晶化が生じ ていることを示唆しており、結晶性及び配向性の高い、 高強度の繊維が得られていることを意味している。延伸 前後の繊維径から下記式(1)に基づいて延伸倍率を求 めると、従来の延伸による方法では延伸倍率は5~7倍 であったのに対し、本発明では1000倍以上と極めて 高い延伸倍率を得ることができた。

[0012]

延伸倍率ネ= (d。/d) 2 - - ・・・ (1)

(式中、d。は延伸前の原微維の直径であり、d は延伸 後の微維の直径であり、延伸の前後で微維の密度が一定 としている)

【0013】また、延伸により得られた極細繊維の直径 は均一であり、レーザアブレーションによる表面の劣化 もなかった。このように本発明の製造方法では、繊維に 微小な張力を与えながらレーザ光を照射して加熱し延伸 するという極めて簡単な方法で、結晶性及び力学的性質 に優れた極めて良質の極細微維を得ることができる。こ れにより良質で安価な極細繊維を提供できる。本明細書 において、繊維にレーザ光を照射して加熱し延伸する方 法を「レーザ加熱延伸法」と称する。

【①①14】本発明において、繊維に与える張力は1M 30 Pa以下であり、繊維は縒りがなくなり、ほぼ無緊張の 状態である。微能に与える張力は、微能が直線状に延在 する程度であればよく、より好ましくは(). 66MPa 以下である。微維に張力をかけるには、繊維の一端(上 鑑)を支持して鉛直に吊り下げ、他端(下鑑)に錘をつ けるのが好適であり、場合によっては錘をかけずに繊維 の自重により張力をかけても良い。

【①①15】本発明の製造方法を用いて極細化される繊 継ば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリブ ロビレンなどの結晶性高分子及び非晶質高分子などの台 40 成織錐(大造織錐)が好ました。なお 組などの天然繊 レーザパワー密度が高い程。細い繊維が得られることが わかった。

5

【0017】本発明の方法により延伸される繊維は、予め、熱延伸やゾーン延伸によって延伸された繊維であることが好ましい。ゾーン延伸は、未延伸の繊維を、例えば、ヒータなどの加熱体を微維に対して一定速度で移動させながら延伸する方法であり、かかる延伸により繊維を所定の細さにしてから、本発明のレーザ加熱延伸を適用することが好ましい。このようにゾーン延伸した繊維にレーザ加熱延伸を行なうことにより超極細繊維を得ることができる。かかる方法は、繊維径の比較的太い繊維を極細化する方法として好適である。ゾーン延伸法については、特許第1343924号に具体的に関示されているので、これを参照することができる。

【りり18】また、本発明の製造方法においては、繊維にレーザ光を段階的に照射して延伸することができる。 すなわち、所定の張力下の繊維にレーザ光を少なくとも 1回照射して繊維を所定の細さに延伸した後、その繊維 を1MPa以下の張力下でレーザ光を照射して延伸する ことができる。このように、繊維にレーザ光を複数回照 射して繊維を延伸することにより、極細の繊維を得ることができる。

【①①19】このようにレーザ光照射による繊維の延伸 を数回に分けて行なうことにより、極細繊維が得られる のは、つぎの原理に基づくと考えられる。すなわち、レ ーザ光照射による繊維の延伸を数回に分けて行なう場 台、最初のレーザ光照射による延伸により繊維はある程 度結晶化され、微維の結晶性が高められていると考えら れる。ここで、結晶性が高い繊維(以下、高結晶性繊維 という)は、結晶性が低い微維(以下、低結晶性微維と いろ)に比べて融点が高くなっていると考えられる。す なわち、高結晶性繊維と低結晶性繊維とにおいて、レー **ザ光照射により溶融している部分の温度を比べると前者** のほうが後者よりも温度が高い。したがって、高結晶性 繊維の溶融部分は低結晶性繊維の溶融部分に比べて低粘 度であるために、高結晶性微維の方が延伸が一層容易と なる。それゆえ、複数回レーザ光を照射することによ り、一回のみレーザ光を照射した場合に比べて一層細い 繊維得ることができる。なお、複数回のレーザ光を暗射 40

/minが好ましい。

【0021】本発明の第2の態様に従えば、本発明の第1の態様の方法を用いて得られた延伸徴継が提供される。かかる延伸徴継としては、例えば熱可塑性ポリマーから構成されている繊維であることが好ましく。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロン6、ナイロン6、ポリエチレン、ポリエチレン、ポリアクリルニトリル、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトファントラフルをはメチル、ポリエチレン2、6ナフタレート(PEN)などの繊維を用いることができ、特にポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロン6が好適である。かかる延伸繊維は、5μm以下と極めて極細であっても、25×10⁻³~120×10⁻³の高い復屈折を有するため、強度的に優れ、加工しやすい。

【①①22】本発明の第3の態様に従えば、ナイロン6 繊維において、 2μ m以下の直径を有し且つ復屈折が4 $0\times10^{-9}\sim50\times10^{-9}$ の範囲内にあることを特 敬とするナイロン6繊維が提供される。このような高い 復屈折を有する直径 2μ m以下の超極細ナイロン6繊維 は、本発明者の知る限り存在しない。かかる超極細繊維 は、例えば、本発明の製造方法を用いて低コストで製造 することができる。

【①①23】本発明の第4の態様に従えば、ボリブロピレン微維において、2μm以下の直径を有し且つ機屈折が25×10⁻³~35×10⁻³の範囲内にあることを特徴とするポリプロピレン繊維が提供される。このような高い復屈折を有する直径2μm以下の超極細ポリプロピレン繊維もまた本発明者の知る限り存在しない。かかる超極細のポリプロピレン繊維は、例えば、本発明の製造方法を用いて低コストで製造することができる。

【①①24】本発明の第5の態様に従えば、ボリエチレンテレフタレート繊維において、5μm以下の直径を有し且つ復屈折が70×10⁻³~120×10⁻³の範囲内にあることを特徴とするボリエチレンテレフタレート機能が提供される。このような高い複屈折を有する直径5μm以下の超極細ポリエチレンテレフタレート繊維もまた本発明者の知る限り存在しない。かかる超極細ポ

っているためであると考えられる。また、後述する実施 例の広角X線回折写真の額察結果からわかるように結晶 に基づく回折スポットが明確に観察されることから、結

晶化度もまた高くなっていると考えられる。

7

【① 0 2 6 】 微維の復屈折は、通常、微維軸方向の屈折率と微維軸に垂直な方向の屈折率との差として定義される。また、結晶性の繊維の極屈折立れば、一般に、次式で表すことができる。

[0027]

△n=X。f。△n。°+(1-X)f。△n。° 式中、X。は体積結晶化度を示し、△n。°及び△n。° はそれぞれ結晶部及び非晶部に対する固有復屈折を示し、f。は結晶部の配向度(結晶配向係数ともいう)を、f。は非晶部の配向度をそれぞれ示す。固有機屈折は、微維を構成する分子鎖が完全に配向したときの復屈折である。繊維の結晶部が完全に配向している場合の結晶部の配向度f。は1であり、本発明のボリプロビレン繊維においては、後述の実施例の広角X線回折写真の結果からすると、結晶部の配向度が0.9以上と極めて高い値であると考えられる。

【①①28】また、繊維を構成している高分子材料の結晶部の固有復屈折から繊維の配向性を評価することができる。すなわち、固有復屈折は上述したように分子鎖が完全に配向したときの極限の復屈折であることから、繊維の複屈折の値が、固有複屈折に近い値になるほど繊維の配向性が高くなっていると評価できる。例えば、ナイロン6繊維の場合、固有複屈折は、種々の報告例によると、最大で①、①96程度である。一方、本発明のナイロン6繊維の複屈折は①、①40~①、①50であり、本発明のナイロン6繊維は高い配向性を有していることがわかる。

【①①29】また、ポリプロピレン繊維の固有複屈折は 種々の報告例によると最大で①. ①64である。一方、 本発明のポリプロピレン極細繊維の複屈折は①. ①25 ~①. ①35であり、本発明の超極細ポリプロピレン繊 継ば従来のポリプロピレン繊維よりも高い配向性を有し ている。

【0030】また、PET微維の固有機屈折は種々の報告例によると最大で0.290程度である。一方、本発明のPET繊維の復屈折は0.070~0.120であ

【①①33】本発明の製造装置において、レーザ光源には、例えば、炭酸ガスレーザやArガスレーザなどの気体レーザ光源や半導体レーザなどを用いることができる。レーザ光源は、繊維軸方向に対して垂直にレーザ光が照射されるように配置されていることが好ましい。或いは、ミラーなどを設けて、レーザ光源からのレーザ光が微能の軸方向に対して垂直に照射させるようにしてもよい。また、製造装置は、レーザ光源から出射したレーザ光を繊維に集光するためのレンズを備えていてもより。

【りり34】本発明の製造装置は、延伸前の原繊維の一端を支持する支持部を備えることができる。かかる支持部は、例えば、原繊維を固定して支持する場合はチャックなどを用いて構成することができ、後述する繊維送出装置から送り出された原繊維を支持する場合には滑車等を用いることができる。支持部は、例えば、原繊維が鉛直方向に延在するように原繊維を支持することができる。この場合、繊維移動装置は、かかる支持部に連結された可動部と、可動部を移動可能にガイドするガイド部としては、例えば、ラックアンドピニオン、ボールねじ、タイミングベルトまたはリニアモータを用いることができる。支持部に連結された可動部を、ガイド部により例えば鉛直方向に移動させることにより、支持部で支持された原繊維を鉛直方向に移動させることができる。

【①①35】また、本発明の製造装置は、繊維に1MPa以下の張力が与えられるように、原繊維の他端を保持するための保持部を備えることができる。かかる保持部として、例えば、チャックや固定滑車、動滑車等を用いることができる。チャックにより原繊維を保持させた場合は、原繊維に与える張力を制御するために鍾などを取り付けることができる。

【りり36】本発明の製造装置において、繊維移動装置は、レーザ加熱延伸される原繊維を送り出すための繊維送出装置から送り出された後、レーザ加熱延伸により延伸された極細繊維を参取るための繊維巻取装置とを含み得る。繊維送出装置から送り出された原繊維は、例えば、滑車などの支持部により支持された後、固定滑車や動滑車などの保持部を介して繊維参取装置により巻き取られる。この場合、繊維送出装置の繊維

ができる。また、動滑車をガイドするためのガイドレー ルを設け、動滑車のガイドレール上の位置が一定になる

ように、繊維巻取装置により繊維の巻取り速度を制御し ても、繊維に一定の張力を与えることが可能となる。

【0038】本発明の製造装置において、支持部は複数 の繊維を同時に支持するように構成することができる。 この場合、支持部により支持された複数の繊維にレーザ 光源からのレーザ光がそれぞれ照射されるように、シリ ンドリカルレンズまたはポリゴンミラーを備えることが 好ましい。

[0039]

【発明の実施の形態】以下、本発明に従う極細微能、製 進方法及び製造装置について実施例により具体的に説明 するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0040]

【実施例1】まず、本発明に従う製造装置について説明 する。図5に、製造装置の概略構成図を示した。装置5 (1) は、主に、連続炭酸ガスレーザ発振器 5.1. パワー メーター53、シャッター54、繊維移動装置55及び 一対の滑車56から構成される。繊維移動装置55は、 ラックアンドビニオン方式で移動するクロスペッド57 と、鉛直方向に延在し且つ螺旋ねじが形成された2本の ガイドレール58と、モータ(不図示)を有しており、 モータでガイドレール58を回転させることにより、ク ロスヘッド57は2本のガイドレール58上を一定の速 度で摺動することができる。クロスペッド57には水平 方向に延在した支持棒59が設けられている。支持棒5 9の先端には原徴維の一端が取り付けられ、原徴維を吊 り下げることができる。原徽淮の他端には、所定の重置 の錘60が取り付けられ、錘60の重量を変更すること によって繊維に与える張力(以下、印創張力という)を 調整することができる。また、支持管59の先端から吊 り下げられた原徴維は、2つの滑車56により直線状に 整列されるとともにレーザ光の所定のターゲット位置に 位置付けられる。クロスペッド57を上昇または降下さ せることにより、支持棒5.9の先端の取り付けられた繊 維が連続炭酸ガスレーザ発振器51からのレーザ光に対 して一定の速度で相対的に移動される。

【0041】連続炭酸ガスレーザ発振器51は、10.

【0043】[レーザ加熱延伸]つぎに、かかる装置5 () ()を用いてPET繊維をレーザ加熱延伸することによ り極細繊維を製造する方法について説明する。

【りり44】まず、原繊維としてPET繊維を用意し た。PET繊維は、遺紡合成株式会社製のペレット(数 平均分子置:約3万)を溶融紡糸機(不図示)を用いて 270℃で溶融結系することにより作製した。作製され た原微維は、直径約130μm、復屈折0.7×10 - * 結晶化度4.5%であり、ほぼ非晶質の無配向の 16 繊維であった。

【0045】次いで、かかる原繊維を図5に示した装置 に装着し、クロスペッド57を500mm/minの速 度で降下させながらレーザ光を原繊維の所定部分に原繊 維に対して垂直に照射した。この場合。レーザ光が照射 されている繊維部分のレーザのパワー密度は21W/c m[®] であった。かかるレーザ光照射による加熱によって 原微能のレーザ光照射部が瞬時(ミリ秒オーダー)に延 伸し、延伸と同時にレーザ光の照射を停止した。この 際、微維の下端が約150m/m;nの速度で降下した 20 ことがわかった。原繊維のレーザ光照射部を観察すると 延伸して極細化していた。

【①①46】【直径及び横屈折の測定】更に、原徽維へ の印加張力及び原繊維のレーザ光照射部におけるレーザ パワー密度を種々の値に変更して同様のレーザ加熱延伸 を行って種々の極細繊維を作製した。そして、各種細繊 継について直径及び復屈折の測定並びにSEM額察を行 った。極細繊維の直径は、顕微鏡を用いて測定し、復屈 折は、ベレックコンペンセーターを装着した偏光顕微鏡 を用いて測定した。

【0047】図1に、レーザパワー密度PDがそれぞれ 11.8 \mathbb{W}/cm^2 , 14.2 \mathbb{W}/cm^2 , 15.8 \mathbb{W} / c m² 及び2 1. () W/ c m² の場合における加えた 張力に対する極細繊維の直径のグラフを示す。また、図 2には、上記各レーザパワー密度PDにおける印施張力 に対する極細微能の復屈折の変動を示す。

【① ① 4 8 】図 1 に示すように、印觚張力が 1. 6 M P a以上の場合。極細繊維の直径はレーザバワー密度にか かわらずほぼ一定の値を示している。しかしながら、印 加張力が1MPa以下になると、極細微維の直径は小さ 6 μ m の発続被長を有し、最大出力は10Ψ、ビーム径 40 くなっており、印加張力が小さいほど、得られる極細繊

増大に伴って低下している。しかし、レーザパワー密度が15.8 W/cm²及び21.0 W/cm²と比較的高い場合においては、印加張力でaが0.66 MPa以下になると極細微維の復屈折は減少から増大に転じており、複屈折が高くなっている。すなわち、極細微維が高い配向性を示している。図1及び図2の結果から、レーザパワー密度が15.8 W/cm²及び21.0 W/cm²と比較的高く、印加張力が0.66 MPa以下のときには、直径5 μm以下で且つ高結晶性及び高配向性の極細微維が得られていることがわかる。

11

【0.050】また、レーザパワー密度PDが2.1.0 V $/cm^2$ で、印加張力が0.17 MP a のときに微維は最も延伸されており、直径は 4.5μ m、復屈折は0.112 であった。延伸前後において微維の密度が一定であるものとして、繊維径から延伸倍率 λ を前述の式 (1) に基づいて算出したところ 1.060 倍と極めて高

【①①51】また、レーザパワー密度PDが21.0W /cm²で、印加張力が①.17MPaのときに得られた極細繊維の配向を調べるために広角X線回折を行ったところ回折スポットが僅かに観察されており、図2の結果と同様に、微維を構成している微結晶が配向していることが確認された。

い値を示した。

【 0 0 5 2 】 [走査型電子顕微鏡 (S E M) による観察] 図3 (A) に、原繊維と、σ、= 0.17 M P a、P D = 2 1.0 W / c m² の条件により延伸された極細繊維それぞれの3 5 0 倍の S E M 写真を示し、図3 (B) に 極細微維の 1 0 0 0 0 倍の S E M 写真を示し、

(B) に、極細微能の10000倍のSEM写真を示す。極細繊維の表面にはレーザアプレーションは見られず、微維径及び微維表面は均一であった。また、FTー IR (Fourner Transform Infrared Spectrometer) 測定からもアプレーションが発生していないことを確認した。

【0053】 [移動速度依存性] つぎに、印加張力を 0.17MPaに固定し、レーザ光に対する原機能の移動速度とレーザパワー密度を積々の値に変化させてレー ザ加熱延伸を行い、レーザ光に対する原繊維の移動速度 と、それにより得られる極細繊維の直径との関係を調べ た。図4に、移動速度が300mm/m:n、600m m/m:n、900mm/m:n及び1800mm/m に、印加張力を0.17MPa、レーザ光に対する原繊維の移動速度を500mm/min.レーザパワー密度を21W/cm²にしてレーザ加熱延伸を行うことにより得られた極細微維について、図18に示すように原繊維部分から細くなり始めた部分(以下、ネック部という)からの距離立しに対する直径及び接屈折の変化の様子を調べた。図14に、極細繊維のネック部からの距離立しと、距離立しの位置における直径及び復屈折を示す。

【0055】図14からわかるように、得られた繊維は、ネック部からの距離ムしが20mm~820mmの範囲において直径が5μm以下に極細化されている。一方、機屈折は、ネック部からの距離ムしが50mm~750mmの範囲において70×10⁻³以上の高い値を示していることがわかる。特に、ネックに近い部分においては150×10⁻³の極めて高い権屈折が得られている。

[0056]

【実施例2】との実施例では、ナイロンに本発明のレー 26 が削熱延伸を適用する例について説明する。

【0057】原繊維として東レ株式会社製の未延伸ナイロン6繊維を用いた。かかる繊維は、直径0.189mm. 横屈折6.25×10⁻³、結晶化度は27.6%であった。かかる原繊維を実施例1と同様に図5に示した装置に装着し、原繊維への印加張力及びレーザバワー密度を種々の値に変更して原繊維をレーザ加熱延伸した。本実施例では、図5に示した装置のクロスヘッドの移動速度、すなわち、レーザ光に対する原繊維の移動速度を300mm/minとした。ころして得られた種々300mm/minとした。ころして得られた種々300mm/minとした。ころして得られた種々

【0058】図6(A)及び(B)に、種々の印加張力及びレーザパワー密度でレーザ加熱延伸したときのレーザパワー密度に対する繊維の直径と横屈折をそれぞれ示す。図6(A)からわかるように、印加張力で。を0.18MPa及び0.37MPaにし、レーザパワー密度PDを25.9W/cm²以上にしてレーザ加熱延伸を行ったときに極細繊維が得られ、図6(B)に示すように、その極細微維の復屈折は約30×10⁻³である。印加張力で、を0.18MPaにし、レーザパワー密度PDを69W/cm²にしたときに最も細い繊維が得ら

Pa以上に、レーザパワー密度PDを25.9W/cm² 以下に設定してレーザ加熱延伸を行った場合。便細繊維を得ることができなかった。

13

【0060】本実施例に示したように、ナイロン6繊維を微小な印加張力下でレーザ加熱延伸することによりナイロン6繊維の極細化を容易に行なうことができる。 【0061】

【変形例1】実施例2では、ナイロン6繊維にレーザ光を1回だけ照射してナイロン6繊維をレーザ加熱延伸したが、ナイロン6繊維にレーザ光を2回に分けて照射してレーザ加熱延伸することにより更に極細繊維を得ることができる。

【0.062】まず、図5に示した装置を用いて、ナイロン6 微維を、印加張力 σ 。=3.6.7 MPa、レーザバワー密度=1.7.3 W/c m² の条件にてレーザ加熱延伸を行った。かかるレーザ加熱延伸により得られた繊維の直径は8.7.5 μ mであり、復屈折は $5.6.7 \times 1.0$ であった。

【0063】次いで、かかる繊維を、印加張力で。= 0.18MPa レーザパワー密度=51.8W/cm 2の条件にてレーザ加熱延伸を行った。得られた繊維の直径は1.9μmであり極めて極細の繊維を得ることができた。また、極屈折も46.8×10⁻³であった。図8に、かかる極細繊維のSEM写真を示した。図8に示すように、ナイロン6微維が極めて極細化されていることがわかる。この例のように、所定の張力の微維にレーザ光を照射して延伸した後、微小な張力を繊維に与えて微維にレーザ光を照射し延伸することにより、更に繊維の極細化が可能である。この実施例では、所定の張力の下で繊維をレーザ加熱延伸した後、得られた微維を微小張方下でレーザ加熱延伸したが、所定の張力下での繊維のレーザ加熱延伸を2回以上行なった後、微小張力下でのレーザ加熱延伸を行なってもよい。

【0064】[極細繊維の直径と復屈折の変化] つぎに、上述のようにレーザ加熱延伸を2回行なうととにより得られた繊維について、実施例1と同様に、ネック部からの距離立しに対する直径及び復屈折の変化の様子を調べた。図15に、極細微維のネック部からの距離立し

*【0065】図15からわかるように、得られた微粧 は、ネック部からの距離ムしが60mm~1500mm の範囲において直径が2μm以下に極細化されている。 特に、60mm~1200mmの範囲においては、直径 の変化は殆ど無く極めて均一な極細微能が得られている ことがわかる。一方、復屈折は、ネック部からの距離ム Lが60mm~1480mmの範囲において40×10 - * 以上の高い値を示していることがわかる。特に、ネ ック部からの距離ム上が200mm~1200mmの範 聞においては45×10° 程度の高い値を示してい る。また、かかる範囲では、直径の変化が殆ど無いこと から、均一で極屈折変化の少ない極細微維が得られてい ることがわかる。また、図15中には繊維のネック部の 写真を示した。かかる写真から分かるように、ネック部 は溶融して球状に膨張しており、かかる球状部から急激 に微維が先細りになっている。

[0066]

【実施例3】この実施例では、it(isotactic)ーポリプロビレン(it-PP)に本発明のレーザ加熱延伸を適用した例について説明する。

【0.067】まず、エースポリマー株式会社製のit=PPペレット($Mw=3\times10^5$ 、 $Mn=5\times10^4$)を溶融紡糸することによって原繊維を作製した。原繊維の直径は $4.08.6\mu$ m. 権屈折は $0..3\times10^{-3}$ 、結晶化度は4.3.8%であった。かかる原繊維について広角X線回折を行ったところ、広角X線回折写真からデバイ環が観測されたことから原繊維が無配向であることを確認した。

【 0 0 6 8 】次いで、かかる原繊維を図5 に示した装置 50 を用いてレーザ加熱延伸した。レーザパワー密度を3 1.66 W / c m² に固定し、印加張力を0.022 M Pa.0.030 M Pa.0.037 M Pa.0.04 5 M Pa及び0.06 M Paの5 種類の繊維を得た。そして、得られたそれぞれの極細繊維(SD(Small Diameter)繊維)について直径と復屈折を測定した。下記表1 に測定結果を示す。

[0069]

.

【表1】

している。このようにポリプロピレンも本発明のレーザ 加熱延伸法により極細化することができた。

15

[0071]

【実施例4】との実施例では、」tーポリプロピレン (itーPP) 繊維をゾーン延伸した後、本発明のレー 労働熱延伸を適用した例について説明する。

【①①72】まず、実施例3と同様に、エースポリマー 株式会社製のi t - PPペレット($Mw=3\times10^5$ 、 $Mn=5\times10^4$)を溶融結系するととによって原繊維 を作製した。原繊維の直径は4.08.6 μm、梅屈折は 0.3×10^{-3} 、結晶化度は4.3.8%であった。か かる原繊維について広角X線回折を行ったところ、広角 X線回折写真からデバイ環が観測されたことから原繊維 が無配向であることを確認した。

【りり73】かかる原繊維に、図9に示すようなゾーン 延伸装置90を用いてゾーン延伸を行った。ゾーン延伸 装置90において、原繊維は、その一端に緩が取り付け られて支持台91の右端に設けられた滑車96により支 持された後、原繊維の他端が、支持台91の左端に設け られている壁部村95に取り付けられる。これにより原 20 繊維は支持台91の上方で水平に所定の張力で張られ る。ゾーン延伸装置90には、支持台91上にリニアド モーター92が設けられており、リニアドモーター92 は、レール94を水平方向に移動させることができる。 図9に示すように、レール94の左端にはゾーンヒータ*

*一93が設けられており、リニアドモーター92を駆動 することにより、ゾーンヒーター93を原繊維に対して 所定の速度で組対的に移動させながら原繊維を所定の温 度で加熱することができる。ゾーンヒーター93には、 図13に示すように、長さ方向に対して垂直な断面がコ 字状の加熱体を用いた。ゾーンヒーター93のスリット 部93aの幅d及び長さはともに約5mmであり、スリ ット部93a内を繊維が移動する。ソーンヒーター93 の内部には、エクロム線が設けられており、エクロム線 を通電することにより繊維を加熱することができる。か かるゾーン延伸装置を用いて、延伸温度を140℃、印 加張力(c))を7.8MPa、原徽維に対する加熱体 の移動速度(処理速度)を100mm/minとしてゾ ーン延伸を行なった。かかるゾーン延伸により得られた 繊維(以下、2D(Zone Drawing)繊維という)の直径 は131.1μmであり、複屈折は34.0×10⁻⁹ である。

【①①74】つぎに、図5に示した装置を用い、レーザパワー密度PDを39.57W/cm²に固定し、印加張力で、を種々変化させてZD繊維をレーザ加熱延伸して極細繊維(以下、SD(Small Drameter)繊維という)を得た。下記表2に、原繊維、ZD繊維及びSD繊維のそれぞれの直径、復屈折及び延伸倍率を示す。

[0075]

【表2】

繊維	レーザ パワー密度 (¥/cm²)	印加强力 (MPa)	世径	健屈折 (×1000)	延伸倍率
原繊維			408.6	0.3	
20	140°C	7.8	131.1	34.0	9.7
\$D	39.57	0.145	1.61	28.4	66877.9
	ì	0.184	1.62	28.6	63618.0
	l	0.218	1.63	28.5	62837.9
	ļ	0.254	1.65	29.3	61323.8
	<u> </u>	0.290	1.77	29.0	53290.5

【0076】表2からわかるように、ゾーン延伸の後、レーザ加熱延伸を行なうことによって得られたSD繊維は、直径1.8μm以下の極めて極細の繊維であり、実施例3においてゾーン延伸を行なわずにレーザ加熱延伸のみで作製した微維よりも細くなっている。また、SD繊維の延伸倍率は5000倍を翻えていた。2D繊維

維と、ゾーン延伸せずにレーザ加熱延伸のみで作製した 極細繊維の広角 X 線回折写真を示す。原繊維ではデバイ 環が観測され、無配向であることがわかる。かかる原繊 維をゾーン延伸して得られた 2 D 繊維では鋭い回折点が 観察され、微結晶が高度に配向していることが確認され た、 2 D 繊維をレーザ加熱延伸して得られた極細繊維で

に、ネック部に球状の溶融部が形成されており、かかる 球状部から急激に先細りになっている。このことから、 ゾーン延伸により繊維がある程度結晶化されたために、 前述した原理に従って繊維が極細化したものと考えられ る。

17

【0079】「極細繊維の直径と復屈折の変化」つぎ に、上述のSD繊維について、実施例1と同様に、ネッ ク部からの距離△Lに対する直径及び梅屈折の変化の様 子を調べた。図16に、SD繊維のネック部からの距離 △しと、距離△しの位置における直径及び復屈折を示 寸。

【0080】図16からわかるように、SD繊維は、ネ ック部からの距離ム上が60mm~800mmの範圍に おいて直径が2μm以下に極細化されている。特に、6 ①mm~800mmの範囲においては、直径の変化は殆 と無く極めて均一な極細微能が得られていることがわか る。また、2 m m以下の直径が得られた範囲においてS D微維の復屈折は、25×10~。以上の高い値を示し ていることがわかる。また、かかる範囲では、直径の変 化が殆ど無いことから、均一で復屈折変化の少ない極細。 繊維が得られていることがわかる。また、図16中には 繊維のネック部の写真を示した。かかる写真から分かる ように、ネック部は溶融により球状に膨張しており、か かる球状部から急激に繊維が先細りになっている。

【①081】本実施例のよろに、ゾーン延伸により高度 に配向させたit-PP徽維にレーザ加熱延伸を適用す るととによって、配向性が高く、繊維径の極めて小さい 極細微維を容易に作製することができる。

[0082]

【実施例5】図17に、本発明に従う製造装置の別の具 30 体例を示す。製造装置600は、主に、繊維送出装置6 1. 動滑車65. 繊維巻取装置67. 副御装置70及び レーザ光源71を備える。微維送出装置61は、原繊維 が巻きつけられたリール63と、リール63を回転駆動 させる回転駆動装置62を備えており、リール63を回 転駆動装置62により所定の速度で回転駆動することに より、リール63に巻きつけられている原繊維を所定の 速度で送り出すことができる。

【①①83】繊維送出装置61から送り出された繊維

度で回転駆動することによりリール68に繊維を巻き付 けることができる。制御装置70は、繊維送出装置61 の回転駆動装置62と繊維巻取装置67の回転駆動装置 69を制御して、繊維送出装置61のリール63から送 り出す繊維の速度と、繊維巻取装置67のリール68で 巻き取る繊維の速度を調整することができる。これによ りレーザ光源?1から出射したレーザ光に対する微粧の 相対速度、及び、固定滑車64と動滑車65の間に張ら れた繊維にかかる張力を調整することができる。

18

【10085】勁滑車65は、その回転軸がガイド部72 の鉛直方向のガイド漢73にスライド可能に係合されて いる。動滑車65は、その重力と繊維の張力のバランス により所定の高されに保持される。したがって、動滑車 65の高さ位置を一定に維持することにより固定領車6 4と動滑車65との間に張られた繊維に一定の張力を与 えることができる。また、動滑車65の重量は、微粧に 与えられる張力が 1 M P a 以下になるように適宜選択す ることができる。また、動滑車65には、床面からの高 さを測定するためのセンサー(不図示)が設けられてい - る。副御装置?0は、センサーにより測定された動滑車 65の床面からの高さ位置に基づいて繊維巻取装置67 を制御し、動贈車65の床面からの高されが鴬に一定に なるようにリール68の回転速度を調整することができ る。これにより微維に焦に一定の張力を与えることがで きる。動滑車65の回転軸とガイド溝との間で生じる摩 **擦力は可能な限り小さいほうが好ましく、例えば、動滑 車65をリニア式でガイド溝上を移動させるように構成** してもよい。

【0086】レーザ光源71、シャッター74、パワー メーター76及びディテクター75は、それぞれ、図5 に示した製造装置500と同様のものを用いて構成する ことができる。

【0087】かかる製造装置600において、原徴雑に レーザ光源71によりレーザ光を照射すると原微能は延 伸する。繊維が延伸すると動滑車65は重力により鉛直 下向きに移動する。このとき、制御装置70は、勤滑車 65の鉛直下向きへの移動を動滑車65に設けられたセ ンサーにより感知し、動層車6.5が床面からの高さ位置 が一定になるように繊維巻取装置のリールの回転速度を は、支待用の固定滑直64により支持された後、固定滑、40、顯整する。ころして、レーザ加熱延伸した極細微維を繊

例えば、動滑車に対してカウンターバランス(約合い重 り)を設け、カウンターバランスの重量を調整すること により、動滑車により与えられる繊維への張力を微調整 することができる。すなわち、図19のガイド部の断面 模式図に示すように、ガイド部72の上部に固定滑車9 1.92をそれぞれ設け、カウンターバランス93を一 端に接続したロープ94を固定滑車91、92に掛け渡 し、動滑車65の回転を妨げないように、ローブ94の 他端を動滑車65の回転軸部分に接続する。このような カウンターバランス93を設けることにより、微能に一 定の張力を与えるために動滑車65の重量が制限される ことがなくなり、任意の重量の動滑車を用いることが可 能となる。例えば、動滑車の重置とカウンターバランス の重量の差が僅かになるように、カウンターバランスの 重量を選択することにより、繊維に1MPa以下の極め て微小な張力を与えることが可能となる。また、かかる カウンターバランスの代わりに、例えば、バネなどを用 いて動滑車を上方に付勢して動滑車の下向きの方を低減 することによっても、繊維に微小な張力を与えることが 可能である。

【①①90】また、実施例5で示した製造装置は、1本 の極細繊維を製造する装置の具体例だが、かかる装置 を、以下に説明するように変更することにより、複数の 極細繊維を同時に製造させることができる。すなわち、 繊維を支持するための固定滑車を、複数の繊維を一定間 隔で支持できるように、例えば、複数の繊維巻渡領域に 区画された幅の広い固定滑車を用いて構成する。また、 繊維送出装置は、同軸の複数のリールを設けて各リール から繊維を送り出すように構成する。或いは、繊維送り 出し部分が軸方向に区画された幅の広いリールを用いて 複数の繊維を一定間隔ごとに個別に送り出すようにして もよい。かかる繊維送出装置から送り出された複数の原 繊維は、上述の幅広の固定滑車で支持される。動滑車も また複数の繊維が一定間隔で並んで保持されるように、 例えば軸方向に幅広の動滑車を用いて構成し得る。繊維 巻取装置もまた。同軸の複数のリールを用いて各リール で動速度で繊維を巻き取るように構成し得る。或いは、 繊維巻取り部分が軸方向に区画された幅広のリールを用 いて一定間隔で複数の繊維を個別に巻き取るように構成 してもよい。それぞれの原繊維にレーザ光を照射するた。40

置は生産性に優れる。

[0091]

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、配向性及び 結晶性に優れた極細繊維を極めて簡単に製造することが できるので、強度の高い極細繊維を安価に提供すること ができる。

【①①92】本発明のナイロン6繊維、ボリプロビレン 繊維及びPET繊維は、極めて極細であるにもかかわら ず高い復屈折を有するので従来の極細繊維よりも高強度 10 であり、取扱い性及び加工性に優れる。

【①①93】本発明の製造装置は、本発明の製造方法を 実現することができるので、配向性及び結晶性に優れた 極細繊維を極めて簡単に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザ加熱延伸の際にPET原繊維に与えるED加張力に対する機能の直径のグラフである。

【図2】レーザ加熱延伸の際にPET原繊維に与える印加張力に対する微維の復屈折のグラフである。

【図3】図3(A)は、PET原繊維と、本発明のレーザ 29 加熱延伸により得られた極細繊維の350倍のSEM写 真であり、図3(B)は極細繊維の1000倍のSE M写真である。

【図4】レーザ光に対する微維の移動速度を積々変更したときのレーザパワー密度に対する微維の直径の変化を示すグラフである。

【図5】本発明に従う製造装置の概略構成図である。

【図6】図6(A)は、ナイロン6繊維のレーザパワー 密度に対する繊維の直径の変化を示すグラフであり、図 6(B)は、レーザパワー密度に対する繊維の極屈折の 30変化を示すグラフである。

【図7】実施例2において作製されたナイロン6極細繊維のSEM写真を示す。

【図8】変形例1においてレーザ光を2回照射することによって作製されたナイロン6極細微能のSEM写真を示す。

【図9】実施例4において用いたゾーン加熱延伸装置の 機略構成図である。

【図10】ポリプロピレン原繊維と、その原繊維をレー ザ加熱延伸して得られたSD繊維のSEM写真である。

- 【図11】ポリプロピレン原繊維と その原繊維をゾー

(12)

特開2003-166115

22

【図14】実施例1で製造した極細微維のネック部からの距離ALに対する直径及び復屈折の変化を示すグラフである。

21

【図15】変形例4で製造した極細微維のネック部からの距離ALに対する直径及び復屈折の変化を示すグラフである。

【図16】実施例4で製造した! t - ポリプロピレン極 細繊維のネック部からの距離ム上に対する直径及び復居 折の変化を示すグラフである。

【図17】実施例5で用いた本発明に従う製造装置の概 略構成図である。

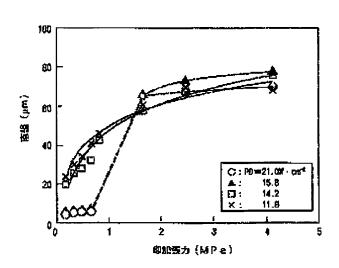
【図18】レーザ加熱延伸により作製された極細微維において原繊維部分から細くなり始めた部分からの距離ム しを説明するための図である。

【図19】図17に示した製造装置の動滑車に対するカ*

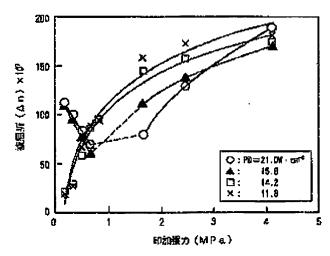
* ウンターバランスを設けた場合の構成例である。【符号の説明】

- 51 炭酸ガスレーザ発振器
- 52 ディテクター
- 53 パワーメーター
- 54 シャッター
- 55 繊維移動装置
- 56 滑車
- 5? クロスヘッド
- 58 ガイドレール
- 59 支持棒
- 60 鐘
- 9 () ゾーン延伸装置
- 93 ゾーンヒーター
- 500、600 製造装置

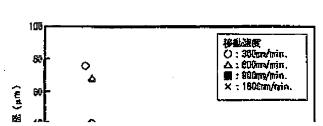
[図1]



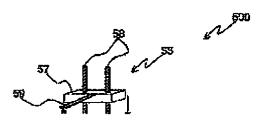
[図2]

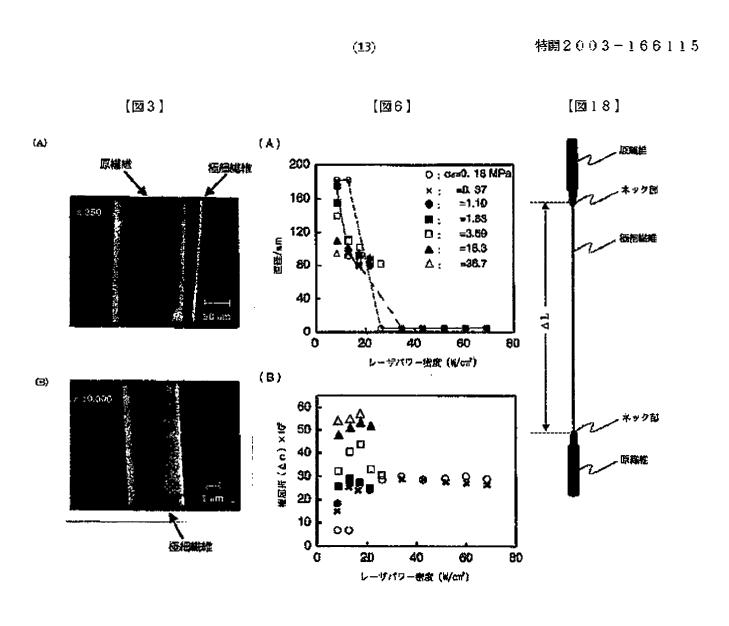


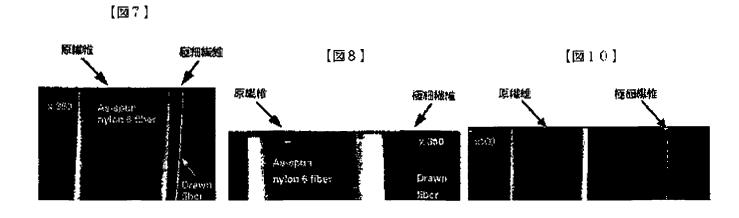
[図4]



[205]

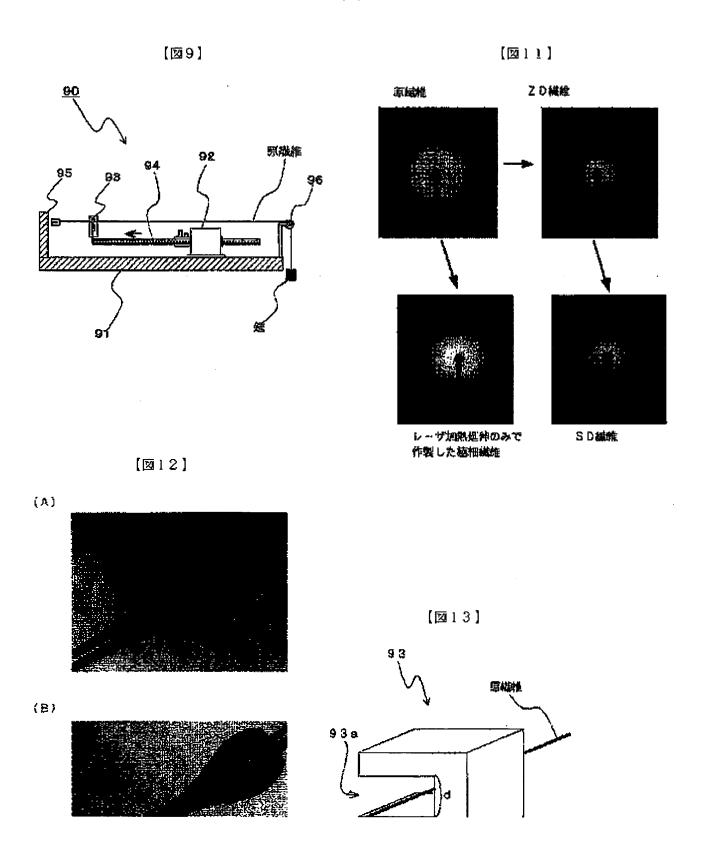


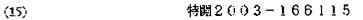


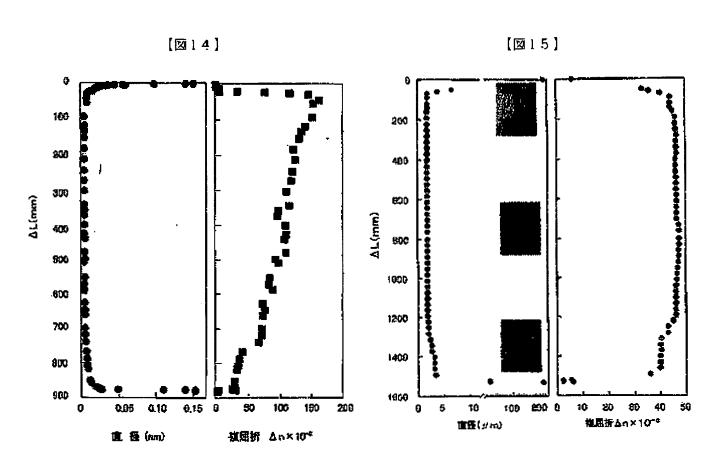


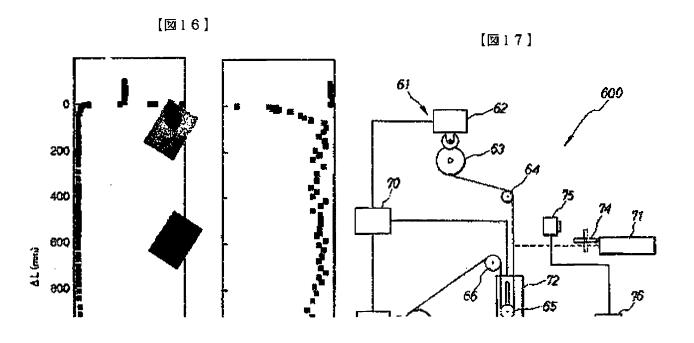
(14)

特闘2003-166115





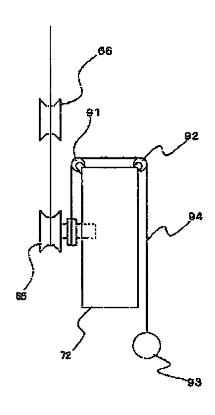




(15)

特闘2003-166115

[219]



フロントページの続き

6/62

(51) Int.Cl.' D 0 1 F

識別記号 303

F !

D 0 1 F 6/62 テーマコード(参考)

303J